



**Marta Alexandra  
Oliveira Cândido**

**Impacto das condições meteorológicas nas  
concentrações de ozono na Região Centro: o papel  
das brisas marítimas**





**Marta Alexandra  
Oliveira Cândido**

**Impacto das condições meteorológicas nas  
concentrações de ozono na Região Centro: o papel  
das brisas marítimas**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica da Prof. Doutora Myriam Lopes, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e da Prof. Doutora Alexandra Monteiro, Equiparada a Investigadora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Apoio Financeiro do FEDER através do Programa Operacional Fatores de Competitividade (COMPETE) e por Fundos Nacionais através da FCT do PTDC no âmbito do Projeto CLICURB (EXCL/AAG-MAA/0383/2012).



## **o júri**

Presidente

Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Vogais

Professora Doutora Myriam Alexandra dos Santos Batalha Dias Nunes Lopes

Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Coimbra  
(Orientadora)

Doutora Oxana Anatolievna Tchepel

Professora Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra



## **agradecimentos**

Agradeço às minhas orientadoras, Prof. Doutora Myriam Lopes e Prof. Doutora Alexandra Monteiro, por toda a disponibilidade, ajuda e por todos os conhecimentos científicos que me transmitiram.

Agradeço à Doutora Isabel Ribeiro e à Eng.<sup>a</sup> Carla Gama pela disponibilidade para o tratamento e fornecimento dos dados meteorológicos modelados, com recurso com o modelo WRF, necessários para o seguimento deste estudo.

Agradeço a todos os meus colegas que me elucidaram e clarificaram acerca das minhas ideias e dos meus pensamentos. Para além disto, agradeço o apoio e incentivo nas fases mais complicadas.

Agradeço à minha Família, principalmente aos meus pais e irmãos, por toda a paciência, apoio, aconselhamento e por toda a calma transmitida ao longo desta etapa, e durante todo o meu percurso académico.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização desta dissertação.





## palavras-chave

Ozono troposférico; episódios de ozono; massas de ar; brisa marítima; condições meteorológicas

## resumo

O ozono ( $O_3$ ) troposférico é um poluente secundário atmosférico que não é emitido diretamente para a atmosfera sendo formado a partir de poluentes primários, como  $NO_x$  e COV, e bastante dependente das condições meteorológicas, em particular da temperatura e radiação.

Com este trabalho pretendeu-se avaliar o impacto das condições meteorológicas, em particular o papel das brisas marítimas, nos episódios de concentrações elevadas de  $O_3$  registados na região centro litoral de Portugal Continental, no período de 2003 e 2013. Para isso, selecionaram-se três estações de monitorização situadas nesta região (Estarreja, Ílhavo e Coimbra) e de seguida os episódios de  $O_3$  (6/9/2012, 6/7/2013 e 3/9/2013). Posteriormente, os episódios foram analisados através da simulação de retrotrajetórias das massas de ar (com o recurso do modelo HYSPLIT), das condições meteorológicas obtidas pelo modelo meteorológico WRF e ainda interpretando as séries temporais das concentrações de  $NO_x$  e  $O_3$  medidas em cada estação.

Esta análise detalhada dos vários episódios permitiu concluir que a origem e a formação de cada episódio é distinta, com padrões de circulação distintos, apesar de condições meteorológicas potenciadoras da atividade fotoquímica (temperatura e radiação elevada). No episódio 1 (6 set 2012) o papel da circulação da brisa marítima é evidente, no episódio 3 (3 set 2013) é provável haver influência desta circulação, sendo que no episódio 2 (6 julho 2013) não há presença desta circulação atmosférica. Daqui conclui-se que a presença da brisa é importante, mas não potenciadora de todos os episódios de  $O_3$ .



**keywords**

Tropospheric ozone; ozone episodes; mass air; sea breeze; meteorological condition

**abstract**

The tropospheric ozone ( $O_3$ ) is a secondary atmospheric pollutant that isn't directly emitted to the atmosphere being formed by primary pollutants such as  $NO_x$  and VOC and it strongly depends on the meteorological conditions, especially the temperature and radiation.

The purpose of this study is to evaluate the impact of the meteorological conditions, particularly the role of the sea breezes, on the  $O_3$  high concentration episodes registered in the centre coastal region of Continental Portugal between 2003 and 2013.

To that effect, there were selected three monitoring stations located in that region (Estarreja, Ílhavo and Coimbra) and, subsequently, the  $O_3$  episodes (6/9/2012, 6/7/2013 and 3/9/2013). Afterwards, the episodes were analysed through the simulation of air masses' retro trajectories (with the HYSPLIT model), the meteorological conditions obtained by the WRF meteorological model and the interpretation of the  $NO_x$  and  $O_3$  time series measured in each station.

This detailed analysis of the several episodes allowed to conclude that the origin and formation of each episode is different, with different circulation patterns, despite the meteorological conditions that enhance the photochemical activity (high temperature and radiation).

On the first episode (6th September 2012) the sea breeze's role is evident, on the 3<sup>rd</sup> episode (3<sup>rd</sup> of September 2013) there's a probability that this circulation has some influence and on the second episode (6<sup>th</sup> of July 2013) the presence of this atmospheric circulation is not noted. This study concludes that the role of the sea breezes is important but isn't the cause of every  $O_3$  episodes.



# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1	Enquadramento.....	1
1.2	Objetivo.....	3
1.3	Metodologia geral .....	4
1.4	Estrutura .....	5
<b>2</b>	<b>Ozono troposférico e a gestão da qualidade do ar .....</b>	<b>7</b>
2.1	O ozono troposférico.....	7
2.1.1	Poluentes precursores de O <sub>3</sub> .....	8
2.1.2	Mecanismos de formação, remoção e transporte .....	10
2.1.3	Efeitos nocivos do O <sub>3</sub> .....	15
2.2	Gestão da qualidade do ar .....	16
2.2.1	Enquadramento legislativo.....	16
2.2.2	Rede de Monitorização de O <sub>3</sub> .....	19
<b>3</b>	<b>Caraterização da qualidade do ar na região centro.....</b>	<b>21</b>
3.1	Seleção e caraterização das estações de QA .....	22
3.1.1	Estação de Estarreja/Teixugueira .....	23
3.1.2	Estação de Ílhavo .....	24
3.1.3	Estação do Instituto Geofísico de Coimbra.....	25
3.2	Tratamento e análise de dados.....	26
3.2.1	Metodologia .....	26
3.2.2	Análise do cumprimento da legislação.....	28
3.2.2.1	Excedências ao LI e LA .....	29
3.2.2.2	Excedências ao VA .....	33
3.2.3	Seleção dos episódios de O <sub>3</sub> .....	35
<b>4</b>	<b>Análise dos episódios de O<sub>3</sub> .....</b>	<b>39</b>
4.1	Metodologia .....	39
4.1.1	Simulação das retrotrajetórias .....	41
4.1.2	Análise das condições meteorológicas .....	43
4.1.3	Análise das concentrações medidas .....	46
4.2	Análise dos resultados obtidos .....	46
4.2.1	Episódio 6 setembro 2012.....	46
4.2.2	Episódio 6 julho 2013 .....	53
4.2.3	Episódio 3 setembro 2013 .....	59

4.3	Síntese .....	66
<b>5</b>	<b>Conclusão.....</b>	<b>68</b>
	<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>72</b>
	<b>Anexos .....</b>	<b>77</b>

## Índice de Figuras

Figura 1 – Metodologia geral adotada para este trabalho. ....	5
Figura 2 – Contribuição de cada setor na emissão de poluentes precursores de O <sub>3</sub> na Europa em 2013. (Adaptado de EEA (2014b)). ....	9
Figura 3 – Emissões de COVNM e NO <sub>x</sub> por setor de atividade, em Portugal no ano 2012. ....	10
Figura 4 – Esquematização do mecanismo de formação e remoção do poluente O <sub>3</sub> na troposfera. (Adaptado de Mayer (1999) ao caso do poluente em estudo). ....	12
Figura 5 – Sistema da brisa marítima. (Adaptado de Miller et al. (2003)). ....	14
Figura 6 – Efeitos do O <sub>3</sub> na saúde humana e no ecossistema bem como os danos provocados a materiais de construção aquando a exposição a elevadas concentrações deste poluente. ....	16
Figura 7 – Evolução da legislação europeia e nacional relativamente à gestão da QA. ....	18
Figura 8 – Localização das estações de monitorização de O <sub>3</sub> em Portugal Continental, em 2014. .	20
Figura 9 – Localização das estações de monitorização selecionadas: Estarreja/Teixugueira, Ílhavo e Instituto Geofísico de Coimbra (I. G. de Coimbra). ....	22
Figura 10 – Localização da estação de monitorização de Estarreja/Teixugueira. ....	24
Figura 11 – Localização da estação de monitorização de Ílhavo. ....	25
Figura 12 – Localização da estação de monitorização do Instituto Geofísico de Coimbra. ....	26
Figura 13 – Página do site “QualAr” onde é possível exportar os valores de concentração hora a hora, por estação e por ano. ....	27
Figura 14 – Esquema da metodologia efetuada para a seleção de episódios. ....	28
Figura 15 – Médias horárias de O <sub>3</sub> registadas nas três estações de monitorização em 2013. ....	29
Figura 16 – Número de excedências ao LI para a proteção da saúde humana, por estação de monitorização e por ano. ....	30
Figura 17 – Temperatura média anual registada em Portugal Continental, no período 2003 a 2013. Dados retirados dos boletins climatológicos disponíveis no site <a href="http://www.ipma.pt">www.ipma.pt</a> . ....	31
Figura 18 – Número de excedências ao LI registadas mensalmente, de 2003 a 2013, nas estações de monitorização selecionadas. ....	32
Figura 19 – Número de excedências ao LA registadas mensalmente, de 2003 a 2013, nas estações de monitorização selecionadas. ....	33
Figura 20 – Máximas diárias das médias octo-horárias nas três estações de monitorização em 2003. ....	34
Figura 21 – Número de dias em que a máxima diária das médias octo-horárias é superior a 120 µg.m <sup>-3</sup> , valor correspondente ao VA, por ano e por estação de monitorização. Pelo DL 102/2010, o número permitido de excedências a este valor é de 25 dias, por ano civil. ....	34

Figura 22 – Metodologia adotada para a seleção dos episódios.....	36
Figura 23 – Episódios de O <sub>3</sub> identificados, com base nas máximas diárias das médias horárias, relativamente ao LI e ao valor 130 µg.m <sup>-3</sup> . ....	36
Figura 24 – Episódios de O <sub>3</sub> identificados, com base nas máximas diárias das médias octo-horárias, relativamente ao VA.....	37
Figura 25 – Esquematização da metodologia aplicada na análise os episódios. ....	40
Figura 26 – Primeira etapa a realizar na utilização do molelo HYSPLIT (inserção das coordenadas dos locais de estudo).....	41
Figura 27 – Segunda etapa a efetuar na utilização do modelo HYSPLIT (escolha dos parâmetros que se pretende analisar com a simulação das retrotrajetórias).....	42
Figura 28 – Dados inseridos no modelo HYSPLIT.....	43
Figura 29 – Transeto do plano do campo vertical do vento (linha a tracejado verde). ....	45
Figura 30 – Perfil topográfico do transeto.....	45
Figura 31 – Retrotrajetórias das massas de ar que atingem as estações de monitorização às 15 horas do dia 6/9/2012.....	47
Figura 32 – Temperatura do ar a 2 metros de altitude simulada com o modelo WRF a 6/9/2012. ...	48
Figura 33 – Campos de vento a 10 metros de altitude simulados com o modelo WRF a 6/9/2012. ....	49
Figura 34 – Campo vertical do vento obtidos pelo modelo WRF a 6/9/2012. ....	51
Figura 35 – Médias horárias de O <sub>3</sub> e NO <sub>x</sub> nos dias 5/9/2012 e 6/9/2012, por estação de monitorização. ....	52
Figura 36 – Retrotrajetórias das massas de ar que atingem as estações de monitorização às 17 horas do dia 6/7/2013.....	53
Figura 37 – Temperatura do ar a 2 metros de altitude simulada com o modelo WRF a 6/7/2013. ...	54
Figura 38 – Campos de vento a 10 metros de altitude simulados com o modelo WRF a 6/7/2013. ....	56
Figura 39 – Campo vertical do vento obtidos pelo modelo WRF a 6/7/2013. ....	57
Figura 40 – Médias horárias de O <sub>3</sub> e NO <sub>x</sub> nos dias 5/7/2013 e 6/7/2013, por estação de monitorização. ....	58
Figura 41 – Retrotrajetórias das massas de ar que atingem as estações de monitorização às 16 horas do dia /3/9/2012.....	60
Figura 42 – Temperatura do ar a 2 metros de altitude simulada com o modelo WRF a 3/9/2013. ...	61
Figura 43 – Campos de vento a 10 metros de altitude simulados com o modelo WRF a 3/9/2012. ....	62
Figura 44 – Campo vertical do vento obtidos pelo modelo WRF a 3/9/2013. ....	64
Figura 45 – Médias horárias de O <sub>3</sub> e NO <sub>x</sub> nos dias 1/9/2013, 2/9/2013 e 3/9/2013, por estação de monitorização. ....	65
Figura 46 – Transeto recomendado para trabalhos futuros. ....	71.



## **Índice de Tabelas**

Tabela 1 – Valores normativos relativos ao O <sub>3</sub> para a proteção da saúde humana, de acordo com o DL n.º 102/2010. ....	18
Tabela 2 – Caracterização geral das estações. ....	23
Tabela 3 – Altitude em metros correspondente aos níveis definidos pelo modelo WRF.....	44
Tabela 4 – Síntese da análise efetuada a cada episódio. ....	67

## **Índice de Quadros**

Quadro 1 – Conceitos importantes relativos às escalas existentes acerca do transporte de massas de ar horizontal (Miller et al., 2003; Seinfeld e Pandis, 2006). ....	13
---	----

## **Lista de Abreviaturas**

<b>APA</b>	Agência Portuguesa do Ambiente
<b>CBM</b>	Circulação da brisa marítima
<b>CCDR</b>	Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional
<b>DL</b>	Decreto-Lei
<b>DQ</b>	Diretiva-Quadro
<b>LA</b>	Limiar de Alerta
<b>LI</b>	Limiar de Informação
<b>OMS</b>	Organização Mundial de Saúde
<b>QA</b>	Qualidade do Ar
<b>VA</b>	Valor Alvo

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento

A qualidade do ar (QA) é degradada pela presença de inúmeros poluentes atmosféricos, tais como: óxidos de azoto ( $\text{NO}_x$ ), dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), ozono ( $\text{O}_3$ ), partículas em suspensão (PM), entre outros. Esta é determinante para a saúde humana e para o bem-estar dos cidadãos. Assim, a gestão da QA torna-se essencial para garantir que seja a melhor possível por forma a evitar efeitos nocivos tanto na saúde humana como no ecossistema e nos materiais. Por isso, não é de estranhar que nos últimos anos a QA seja uma das áreas mais ativas na Europa dentro da política ambiental (Monteiro et al., 2007; EEA, 2014a).

Após o reconhecimento dos efeitos nocivos provocados pela poluição atmosférica, a Organização Mundial de Saúde (OMS), nos anos setenta, teve a necessidade de realizar estudos ao ar atmosférico, em zonas industriais e urbanas, determinando os valores limite de concentração para vários poluentes acima dos quais a saúde humana está em risco. Deste modo, a União Europeia elaborou legislação com o intuito de fixar valores limite e valores alvo para diminuir as concentrações destes poluentes.

Um dos instrumentos utilizados e referidos nestes diplomas legais para uma gestão adequada da QA na Europa é a medição contínua (monitorização) de poluentes atmosféricos. Para tal, foram instaladas estações de monitorização da QA permitindo caracterizar os diferentes ambientes (urbano, suburbano e rural) e influências (tráfego, industrial e de fundo).

Em Portugal, atualmente, vigora o Decreto-Lei (DL) n.º 102/2010 que transpõe para ordem jurídica interna a Diretiva 2008/50/CE. Neste DL são fixados os objetivos relativos à QA tendo em

conta as orientações dadas pela OMS, salientando que para a avaliação e gestão da QA é necessário proceder à monitorização dos seguintes poluentes: CO, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> e SO<sub>2</sub> e ainda dióxido de azoto (NO<sub>2</sub>), chumbo (Pb), benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), arsénio (As), cádmio (Cd), níquel (Ni), benzo(a)pireno e mercúrio (Hg).

O O<sub>3</sub> é um poluente com grande destaque neste DL devido aos seus efeitos nocivos sobre a saúde humana, o ambiente e os materiais, sendo fixados: valores limite (como o limiar de informação (LI) e o de alerta (LA)); valor alvo (VA); e, objetivos a longo prazo para a proteção da saúde humana e do ecossistema.

Quanto aos efeitos nocivos provocados pela exposição a elevados níveis de O<sub>3</sub> para a população humana, incidindo principalmente nos grupos de maior risco (crianças, idosos e doentes crónicos), estes podem causar uma diminuição da função pulmonar e risco de inflamação do trato respiratório. Para além destes efeitos, também estão associadas a este poluente cerca de 21 000 mortes prematuras por ano nos 25 países da Região Europeia da OMS (WHO, 2015). Relativamente ao ecossistema, em particular nas plantas, estas podem sofrer danos visíveis nas folhas. Para além disso, pode haver diminuição no rendimento das culturas agrícolas (Leeuw, 2000; EEA, 2013b). Quanto aos materiais e edifícios, estes podem sofrer degradação (Prior, 2006).

O O<sub>3</sub>, poluente em destaque deste estudo, é um constituinte natural da atmosfera, existindo na estratosfera e na troposfera, e é um forte oxidante fotoquímico (EEA, 2013a). Na estratosfera, o O<sub>3</sub> é formado pela fotólise da molécula de oxigénio (O<sub>2</sub>) gerando uma camada em torno do planeta protegendo-o da radiação ultravioleta.

Já na troposfera, este é considerado um poluente atmosférico, sendo caracterizado como um poluente secundário visto que não é emitido por fontes naturais nem antropogénicas, mas sim formando a partir de um conjunto complexo de reações químicas. Estima-se que o tempo de vida do O<sub>3</sub> é de 22 dias ( $\pm$  2 dias) (Amann et al., 2008; EEA, 2014a), sendo uma característica essencial no transporte deste poluente a longas distâncias.

A formação de O<sub>3</sub> na troposfera tem origem na fotólise dos poluentes precursores, NO<sub>x</sub> e compostos orgânicos voláteis (COV), e posterior reação com o O<sub>2</sub>. Estes poluentes precursores são emitidos para a atmosfera por fontes naturais e antropogénicas, tais como o transporte rodoviário, a atividade industrial (atividades de combustão e processos industriais), o aquecimento doméstico e a distribuição e armazenamento de combustíveis fósseis (APA, 2011).

Dado que se trata de um poluente fotoquímico, a produção de O<sub>3</sub> é favorecida pelas seguintes condições meteorológicas: temperaturas elevadas, condições da estabilidade atmosférica (Monteiro et al., 2012b; APA, 2011) e ainda pela presença de circulação térmica (Comrie e Yarnal, 1992).

Assim, na ausência destas condições favoráveis, as emissões de poluentes precursores têm um papel primordial nas excedências aos valores legislados (EEA, 2013b; EEA, 2014a).

Quanto aos episódios de  $O_3$  (elevadas concentrações de  $O_3$ ), estes ocorrem geralmente em períodos com temperatura elevada onde a radiação solar é máxima bem como quando a humidade do ar é baixa e a velocidade do vento de pouca intensidade (Cheng, 2002).

Neste trabalho são abordadas as circulações atmosféricas de mesoescala – as brisas marítimas. Estas resultam da diferente capacidade térmica da terra e do mar. A temperatura na superfície terrestre é mais elevada do que na do mar (Prior, 2006) tendo esta uma variação de temperatura constante, já o mesmo não se verifica no mar (em que a temperatura é constante ao longo do dia). Deste modo, o calor fornecido ao ar por ambas as superfícies é diferente, sendo superior na superfície terrestre. Consequentemente, é gerado um gradiente de pressão entre a terra (baixa pressão) e o mar (alta pressão). Devido a estes fatores, o ar frio penetra na superfície terrestre a baixas altitudes e retoma ao mar a altitudes mais elevadas formando a brisa marítima (Miller et al., 2003).

Estes fenómenos fazem-se sentir com maior intensidade durante a primavera e o verão na zona costeira de Portugal Continental (Prior, 2006) e são fundamentais para o transporte da poluição atmosférica das áreas urbanas situadas na costa continental (Ding et al., 2004) para zonas interiores.

Relativamente à influência das brisas marítimas nas concentrações de  $O_3$  na região centro litoral de Portugal Continental, várias publicações científicas referem a sua importância na formação e transporte de poluentes fotoquímicos e, para além disso realçam que durante o verão a recirculação das brisas marítimas e a consequente contaminação das massas de ar nos dias seguintes são os principais fatores para os episódios de  $O_3$  registados (Evtyugina et al., 2006; Evtyugina et al., 2007). Para além destes, um outro estudo conclui que nesta região esta circulação pode potencializar o transporte de poluentes primários para o interior (Monteiro, 2003).

## **1.2 Objetivo**

Apesar dos estudos já realizados, há ainda um desconhecimento do papel das brisas na formação dos episódios de  $O_3$ , em específico, registados no litoral e (ainda mais) no interior do país.

Deste modo, o objetivo primordial deste estudo é avaliar o impacto das condições meteorológicas nas concentrações de  $O_3$  registadas na região centro de Portugal Continental. Pretende-se analisar,

em particular, o papel das circulações da brisa marítima nestas concentrações e sua influência nos principais episódios de  $O_3$  registados nos últimos anos (2003-2013).

### 1.3 Metodologia geral

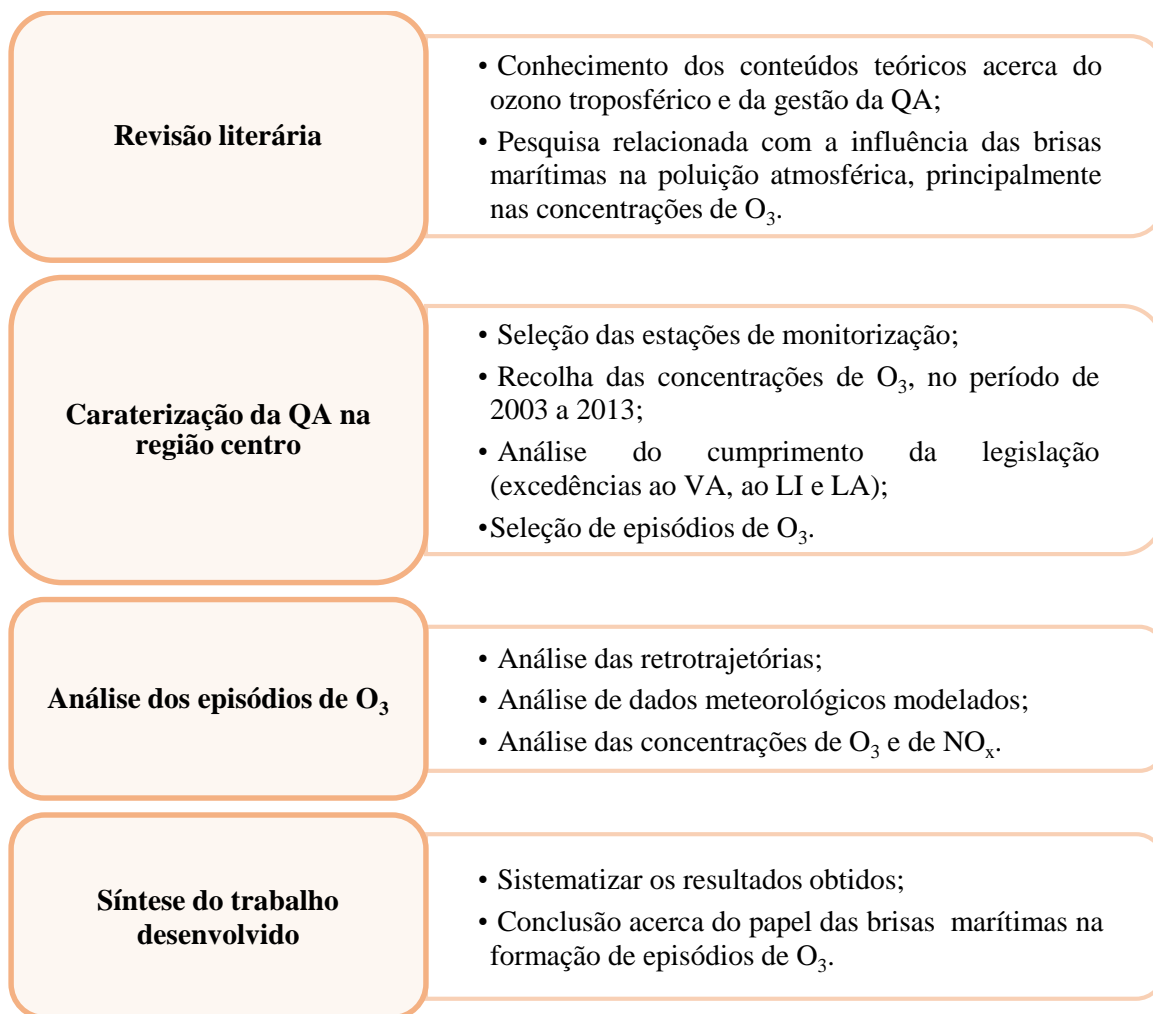
Para a elaboração deste trabalho adotou-se a metodologia esquematizada na Figura 1. Numa primeira fase, foi realizada uma revisão da literatura acerca dos conteúdos teóricos relacionados com o poluente  $O_3$  (formação, remoção e transporte, principalmente sobre o sistemas das brisas marítimas) e a gestão da QA (enquadramento legislativo e rede de monitorização em Portugal).

A pesquisa prendeu-se com a recolha de informação acerca da influência das brisas marítimas na poluição atmosférica, principalmente no poluente  $O_3$ . Após esta pesquisa, é de destacar várias publicações científicas onde concluem que estas circulações atmosféricas têm um papel importante no aumento das concentrações de poluentes atmosféricos, especificando o poluente em estudo (Liu et al., 2002; Ding et al., 2004; Kulkarni et al., 2011; Saavedra et al., 2012).

Numa segunda fase, procedeu-se à caracterização da QA na região centro litoral de Portugal Continental, focando a mesma no poluente  $O_3$ . Deste modo, selecionou-se três estações de monitorização situadas nesta região e procedeu-se à recolha das concentrações de  $O_3$  registadas no período de 2003 a 2013. A partir da análise das excedências ao VA, ao LI e LA, foi possível verificar se houve incumprimento da legislação e selecionar os episódios de  $O_3$  para serem alvo de uma análise permonorizada.

Numa terceira fase, procedeu-se à análise dos episódios selecionados. Esta integra a avaliação das retrotrajetórias efetuadas pelas massas de ar 48h antes de atingirem os locais de estudo, a análise dos dados meteorológicos dos dias em que ocorreram os episódios e a interpretação do perfil das concentrações de  $O_3$  e de  $NO_x$  no dia do mesmo e nos dias anteriores (1 ou 2 dias).

Por último, fez-se uma síntese do trabalho desenvolvido e são apresentadas as conclusões retiradas com os resultados obtidos acerca da influências das brisas marítimas nos episódios de  $O_3$  verificados no período de 2003 a 2013.



**Figura 1** – Metodologia geral adotada para este trabalho.

## 1.4 Estrutura

O trabalho desenvolvido encontra-se descrito em 5 capítulos.

No **capítulo 1** – “Introdução” – é realizado um enquadramento geral relativo ao poluente  $O_3$ , às brisas marítimas e à gestão da QA. De seguida, apresenta-se o objetivo deste trabalho bem como a metodologia geral para a realização do mesmo.

O **capítulo 2** – “O ozono troposférico e a gestão da qualidade do ar” – expõe os conteúdos teóricos deste trabalho como: o ozono troposférico (processos de formação/remoção e transporte, e efeitos nocivos deste poluente na saúde humana e nos ecossistemas) e gestão da QA (enquadramento legislativo e a rede de monitorização em Portugal, principalmente a do poluente  $O_3$ ).

No **capítulo 3** – “Caraterização da qualidade do ar na região centro” – é feita a caraterização da QA da região em estudo. Deste modo, são seleccionadas e caraterizadas as estações de monitorização

selecionadas, procede-se à análise do cumprimento da legislação nas estações selecionadas, nomeadamente excedências ao LI, ao LA e ao VA e por fim, são selecionados os episódios a analisar.

No **capítulo 4** – “Análise dos episódios O<sub>3</sub>” – procede-se à análise dos episódios quanto às retrotrajetórias das massas de ar utilizando o modelo HYSPLIT, às condições meteorológicas obtidas com o modelo WRF e às concentrações medidas de O<sub>3</sub> e NO<sub>x</sub> (dados extraídos da base de dados que se encontra no *site* da “QualAr”).

Por último, no **capítulo 5**, apresenta-se uma síntese do trabalho efetuado e as conclusões obtidas com a realização do mesmo.



## **2 Ozono troposférico e a gestão da qualidade do ar**

O  $O_3$  é um composto fotoquímico que apresenta um comportamento distinto na estratosfera e na troposfera. Na troposfera, este é considerado um poluente atmosférico secundário visto que não é emitido para a atmosfera. Nesta camada da atmosfera, a formação deste poluente engloba processos químicos bastante complexos e que dependem das condições meteorológicas.

O facto do  $O_3$  ser prejudicial para a saúde humana e para o ambiente quando estes estão expostos a elevadas concentrações, torna-se essencial monitorizá-lo de modo a avaliar e a gerir as concentrações registadas. Contudo, a monitorização deste poluente em áreas urbanas e suburbanas é dificultada pela dinâmica da atmosfera e pelos fatores fotoquímicos associados (Bochlaghem et al., 2007).

Assim, este capítulo está dividido em dois subpontos. No primeiro, “O Ozono troposférico”, é feita uma revisão dos conteúdos teóricos relativamente ao  $O_3$ , descrevendo os processos de formação e remoção, os processos dinâmicos de transporte e os impactos que este tem no meio ambiente e na população. No segundo, “Gestão da qualidade do ar”, apresenta-se o enquadramento legislativo e a descrição da rede de monitorização da QA existente em Portugal, focando a monitorização do  $O_3$ .

### **2.1 O ozono troposférico**

Na troposfera, o  $O_3$  é considerado um poluente atmosférico secundário. Isto é, não sendo emitido para a atmosfera por nenhuma fonte natural ou antropogénica (atividade humana), este depende da

produção fotoquímica, da destruição deste pelo NO e pelo transporte horizontal (Bochlaghem et al., 2007). Para além destes fatores, as condições meteorológicas do local (Evtyugina et al., 2007), principalmente a intensidade da radiação solar (Evtyugina et al., 2004), têm um papel fundamental na formação deste poluente, tornando este processo bastante complexo.

Para além deste poluente ser um oxidante determinante na troposfera, é o constituinte proveniente de reações fotoquímicas que causa maiores impactos na QA à escala regional e urbana (Monteiro et al., 2012a).

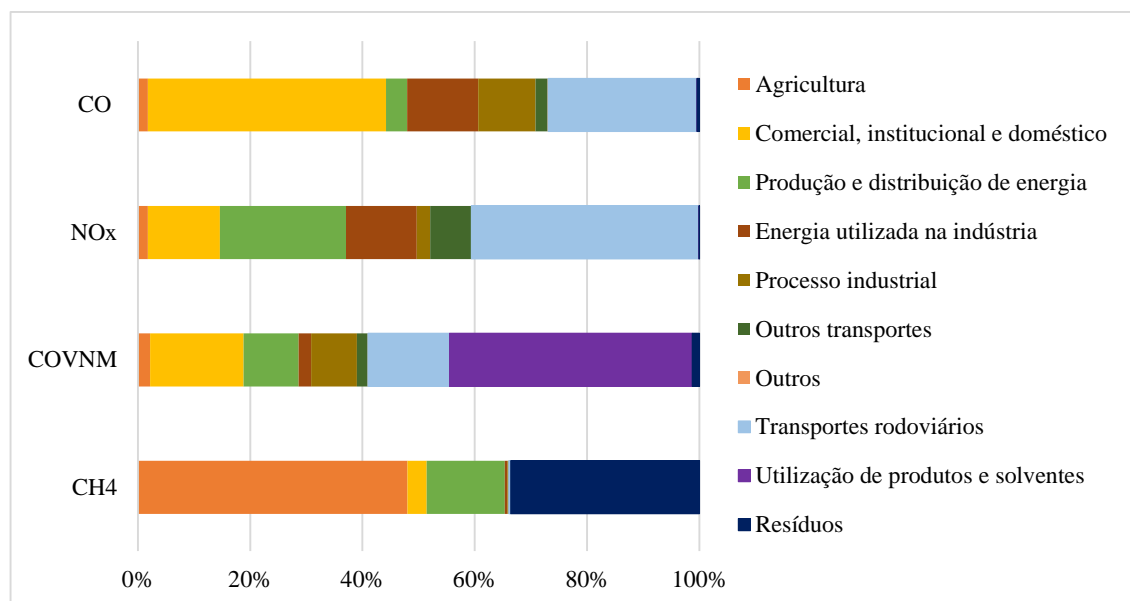
A exposição a curto e a longo prazo a elevadas concentrações de O<sub>3</sub> causam efeitos nocivos na saúde humana, principalmente no sistema respiratório, no ecossistema e nos materiais.

### **2.1.1 Poluentes precursores de O<sub>3</sub>**

Como já foi mencionado anteriormente, na troposfera o O<sub>3</sub> é conhecido por ser um poluente secundário, visto que não é emitido diretamente para a atmosfera. Assim, a formação deste inicia-se quando sob a ação da radiação solar desencadeiam-se reações fotoquímicas envolvendo os poluentes precursores (poluentes primários) e, posterior reação com o O<sub>2</sub> (APA, 2011). A emissão de poluentes primários proveém de variadíssimas fontes antropogénicas (como transportes, solventes e combustíveis fósseis) e naturais (como florestas, pântanos, solos e relâmpagos) (Amann et al., 2008).

Os precursores de O<sub>3</sub> são: NO<sub>x</sub> (que inclui NO e NO<sub>2</sub>) e COV, principalmente o CH<sub>4</sub>, e o CO. Tanto o CH<sub>4</sub> como o CO são os responsáveis pela formação deste poluente fotoquímico à escala global (EEA, 2013b). Assim, de acordo com os processos de emissão/formação e da remoção intrínseca de cada um dos poluentes, estes encontram-se distribuídos na atmosfera associando-se à dinâmica da própria (Barros, 1999).

A Figura 2 apresenta a contribuição de cada setor de atividade na emissão de precursores de O<sub>3</sub> na Europa em 2013, sendo apresentadas as emissões dos seguintes poluentes: CH<sub>4</sub>, CO, COVNM (compostos orgânicos voláteis não metano) e NO<sub>x</sub>. É de salientar a análise individual efetuada às emissões de CH<sub>4</sub>, visto que este é o composto do grupo dos COV com a concentração mais elevada na atmosfera (Evtyugina, 2004), acabando por ter uma enorme importância nesta (Barros, 1999).

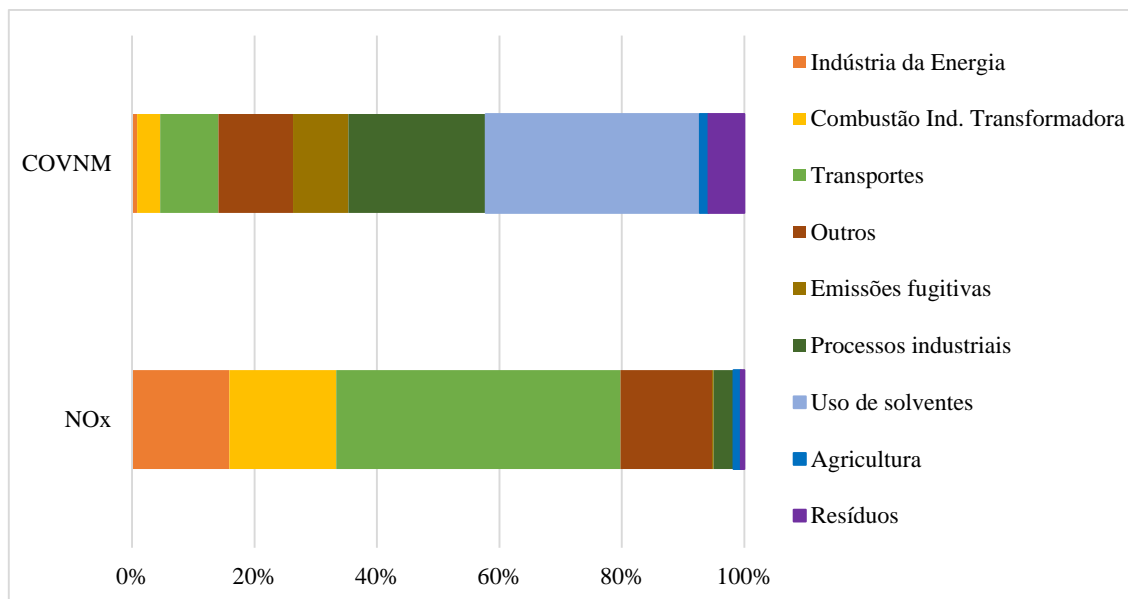


**Figura 2** – Contribuição de cada setor na emissão de poluentes precursor de  $O_3$  na Europa em 2013. (Adaptado de EEA (2014b)).

Observando a Figura 2 e como referido na literatura, o setor doméstico (como o aquecimento), o setor dos transportes, o setor industrial, a produção e distribuição de energia (incluindo a distribuição e armazenamento dos combustíveis fósseis) são os setores que têm maior contribuição na emissão de poluentes precursor de  $O_3$  (APA, 2011).

Analisando cada um dos poluentes, verifica-se que o CO é emitido maioritariamente pelo setor comercial, institucional e doméstico (quase 45%) e pelos transportes rodoviários (mais de 26%). Quanto aos  $NO_x$ , mais de 40% das emissões têm origem no tráfego rodoviário e cerca de 22% na produção e distribuição de energia. Relativamente à emissão de COVNM, este é maioritariamente emitido durante a utilização de produtos e solventes (mais de 40%). Já o  $CH_4$  é emitido principalmente pelo setor agrícola e pelos resíduos produzidos, cerca de 50% e 35% respetivamente.

Relativamente a Portugal, a Figura 3 apresenta as emissões de poluentes precursor de  $O_3$ , neste caso apenas consideram  $NO_x$  e COVNM, poluentes responsáveis pelas elevadas concentrações de  $O_3$  à escala local. Quanto aos setores de atividade mencionados, tem-se o setor de energia – queima de combustíveis (indústria de energia, combustão industrial transformadora, transportes e outros) e emissões fugitivas –, os processos industriais, o uso de solventes, a agricultura e os resíduos.



**Figura 3** – Emissões de COVNM e NO<sub>x</sub> por setor de atividade, em Portugal no ano 2012.

(Fonte: INE (2015))

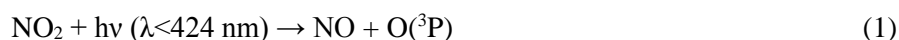
Em Portugal, tal como se verifica pela Figura 3, a contribuição de cada setor para a emissão de COVNM e NO<sub>x</sub> é bastante diferente, não havendo nenhum setor que se destaque na emissão de ambos os poluentes.

Quanto às emissões do COVNM, verifica-se que os processos industriais e o uso de solvente são os que mais contribuem em emissões deste poluente, cerca de 25% e 35% respetivamente. Relativamente ao NO<sub>x</sub>, o setor energético é responsável por 95% das emissões totais, principalmente por parte do setor dos transportes (cerca de 46%).

## 2.1.2 Mecanismos de formação, remoção e transporte

### • Formação

Os processos químicos que envolvem o O<sub>3</sub> na atmosfera são bastante complexos, em particular na troposfera. Contudo, num ambiente não poluído é estabelecido um estado fotoestacionário de equilíbrio NO – NO<sub>2</sub> – O<sub>3</sub> sem haver produção efetiva de O<sub>3</sub> (Barros, 1999). Este equilíbrio é representado pelas três reações seguintes:



Em que,

$h\nu$  – radiação solar;  $h$  – a constante de Plank;  $\nu$  – a frequência da radiação e  $M$  – terceira substância ( $O_2$  ou  $N_2$ ) que absorve o excesso de energia (Evtyugina, 2004).

Este estado de equilíbrio acontece devido à inexistência de outras espécies químicas que interfiram neste ciclo, dependendo apenas das concentrações iniciais de cada poluente. Neste ambiente a produção efetiva de  $O_3$  não se resume apenas às 3 reações apresentadas anteriormente, visto que também envolvem o radical hidro-peróxilo ( $HO_2$ ) e o metil-peróxilo ( $CH_3O_2$ ), produtos intermédios da oxidação do CO e do  $CH_4$  (Barros, 1999), tornando este processo tão complexo.

Em ambiente poluído, os níveis de concentração dos precursores do  $O_3$  aumentam bastante bem como a complexidade dos processos químicos envolventes. De um modo geral, este poluente é formado por complexas reações fotoquímicas em série com o  $NO_x$  e os COV. Assim, as elevadas concentrações de  $O_3$  verificadas resultam da perturbação gerada pelo ciclo de oxidação dos COV no ciclo natural  $NO_x - O_3$ . Este ciclo é desecadeado devido à presença da radical hidroxilo (OH) e de nitrato ( $NO_3$ ) na atmosfera, durante o dia e a noite respetivamente, deste modo são permitidas vias alternativas para a oxidação do NO a  $NO_2$  sem passar pelo consumo de  $O_3$ , havendo a acumulação do mesmo (Barros, 1999; Evtyugina, 2004; Correia, 2006).

Para além do processo fotoquímico de formação de  $O_3$ , as intrusões deste da estratosfera para a troposfera são um grande contributo para a concentrações observadas na camada limite (Logan, 1985; Amann et al., 2008). É de salientar que 90% do  $O_3$  encontra-se na estratosfera.

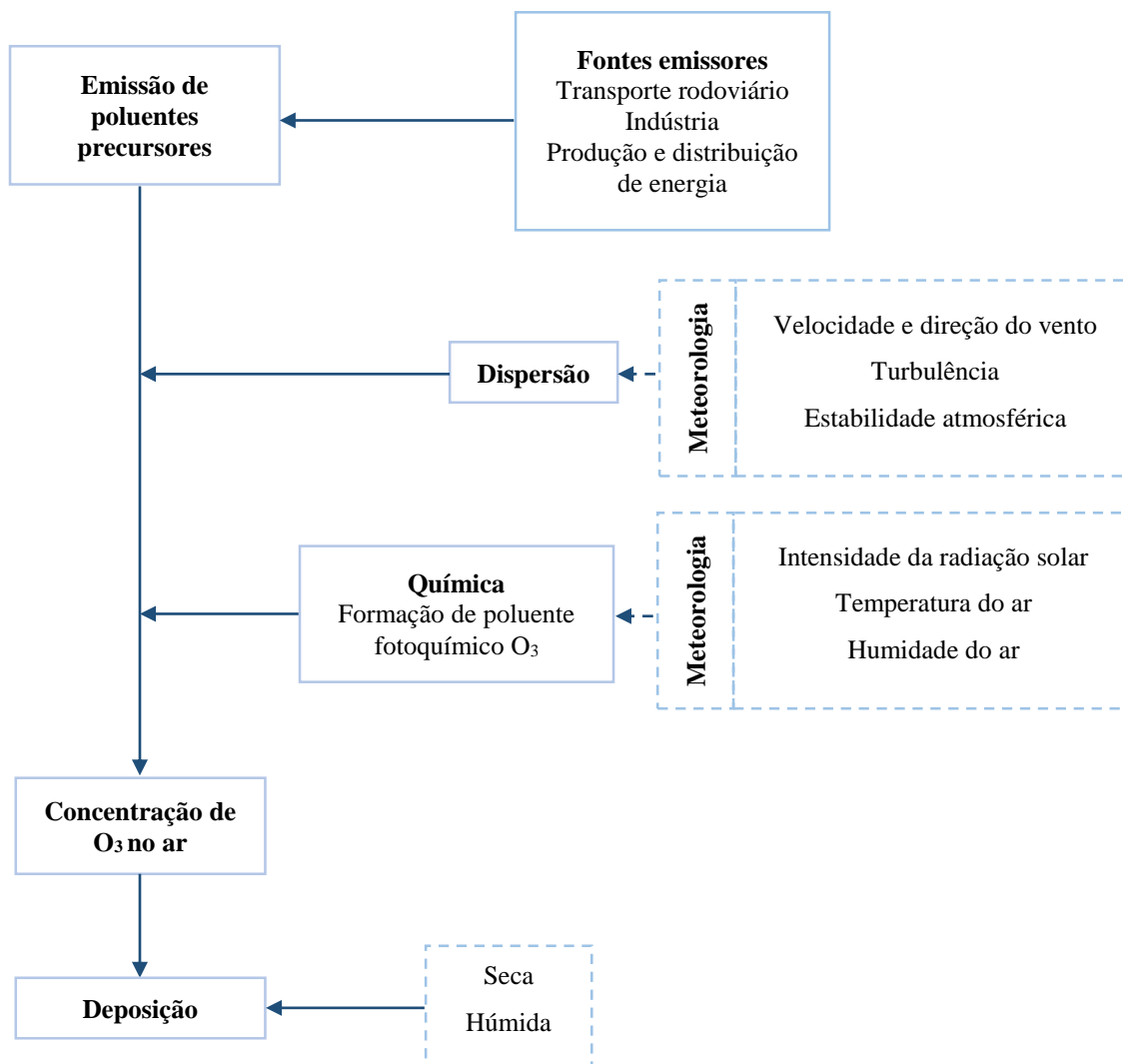
- **Remoção**

A remoção de  $O_3$  da atmosfera ocorre de duas maneiras: degradação química ou fotoquímica e deposição seca e húmida em diversas superfícies.

Relativamente à deposição seca e devido à grande reatividade do  $O_3$ , este poluente é facilmente depositado nas superfícies (solos, vegetação e materiais de construção). Em zonas rurais, o maior sumidouro de  $O_3$  é a deposição direta no solo, neste caso a deposição seca. É de salientar que a taxa de deposição em superfícies aquáticas é bastante baixa, visto que este poluente é pouco solúvel (Amann et al., 2008).

Por outro lado, o  $O_3$  pode ser removido por processos químicos. Em atmosferas pobres de NO, este poluente é consumido durante o ciclo do  $CH_4$  e do CO (Evtyugina, 2004), bem como quando ocorre a degradação fotoquímica (fotodissociação da molécula  $O_3$ ) sob ação de radiação com comprimentos de onda inferiores a 310 nm (Barros, 1999).

Em suma, a Figura 4 mostra de forma esquemática o mecanismo de formação e remoção do poluente  $O_3$  na troposfera, desde a emissão de poluentes precursores ( $CO$ ,  $COVNM$ ,  $CH_4$ ,  $NO_x$ ), à influência das condições meteorológicas na dispersão e na formação do poluente fotoquímico, até à deposição do mesmo nas superfícies.



**Figura 4** – Esquematização do mecanismo de formação e remoção do poluente  $O_3$  na troposfera. (Adaptado de Mayer (1999) ao caso do poluente em estudo).

- **Transporte**

O tempo de vida de cada espécie química e os reservatórios que são considerados podem dar origem a diferentes escalas de distribuição do  $O_3$ , nomeadamente: a rápida produção de  $O_3$  a partir dos poluentes precursores, ocorrendo distribuição à mesoscala e, seguidamente à escala regional; a produção progressiva de  $O_3$  ao longo do transporte de massas de ar da escala regional à escala

global; e, o transporte de poluentes precursores de O<sub>3</sub> como o CO e CH<sub>4</sub>, levando à formação lenta deste poluente à escala global (Barros, 1999).

No Quadro 1 apresentam-se definições de termos importantes relativamente às escalas meteorológicas existentes, sendo elas: escala global, escala sinótica ou regional, mesoscala e microescala.

**Quadro 1** – Conceitos importantes relativos às escalas existentes acerca do transporte de massas de ar horizontal (Miller et al., 2003; Seinfeld e Pandis, 2006).

Conceitos importantes

- **Microescala:** fenómenos meteorológicos que ocorrem numa escala com diâmetro menor que 2 km.
- **Mesoscala:** fenómenos meteorológicos que ocorrem numa escala com diâmetro entre os 2 os 2000 km.
- **Escala Sinótica:** fenómenos meteorológicos que ocorrem acima dos 2000 km de diâmetro. Também conhecida por escala regional.
- **Escala Global:** fenómenos que ocorrem numa escala que excede os  $5 \times 10^3$  km.

Dentro dos processos dinâmicos de transporte tem-se o transporte vertical e horizontal. O transporte vertical engloba: as trocas de O<sub>3</sub> entre a camada limite e a troposfera bem como entre a troposfera livre e a estratosfera. Também pode haver transporte vertical dentro da própria camada limite. Relativamente ao transporte horizontal, este difere dependendo das escalas meteorológicas existentes. Como exemplos deste tipo de transporte tem-se as brisas costeiras e brisas de vale e montanha (fenómenos de mesoescala) e as circulações atmosféricas determinadas pelos sistemas de alta e baixa pressão (fenómenos à escala global) (Barros, 1999).

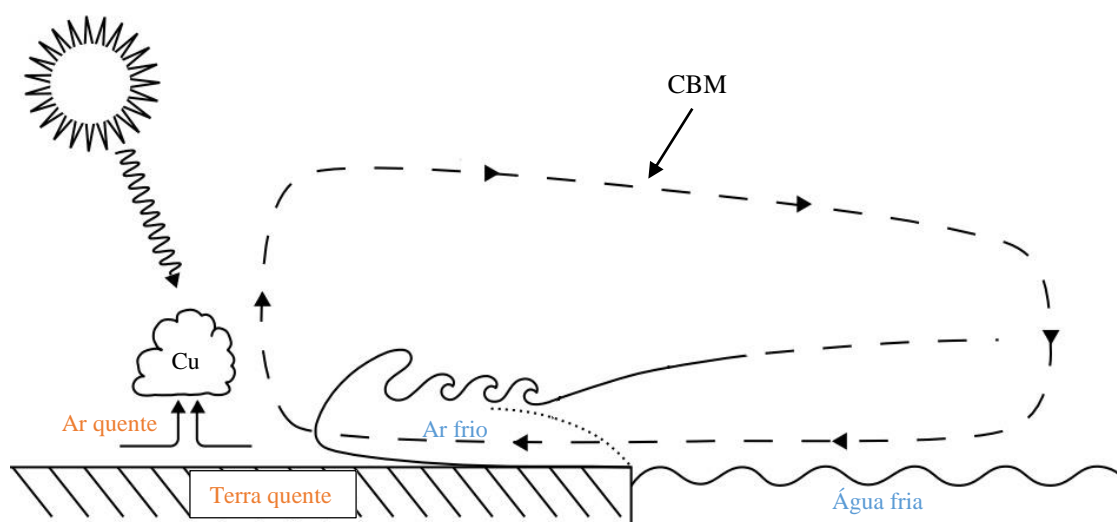
Relativamente às intrusões de O<sub>3</sub> da estratosfera para a troposfera (transporte vertical), segundo Lefohn et al. (2011) em algumas cidades dos Estados Unidos houve profundas intrusões estratosféricas deste poluente, durante a primavera e o verão, aumentando as concentrações de O<sub>3</sub> na superfície.

Daqui em diante e tendo em conta a temática deste trabalho onde se pretende avaliar a influências das brisas marítimas nas concentrações de O<sub>3</sub>, é descrito o processo de formação deste tipo de circulação de mesoscala.

As **brisas marítimas** (brisas costeiras) são circulações atmosféricas de origem térmica desenvolvidas à mesoscala e têm um papel fundamental no transporte da poluição atmosférica proveniente das áreas urbanas do litoral (Ding et al., 2004).

Estas brisas formam-se devido à diferente capacidade térmica da terra e do mar. Sabe-se que a capacidade térmica é bastante mais elevada no mar, isto é, a temperatura do mar mantém-se praticamente constante (Lopes, 1998). Pelo contrário, a superfície da terra tem uma variação de temperatura acentuada ao longo do dia, sendo atingida a temperatura mais elevada quando a radiação solar incide diretamente sobre ela.

A Figura 5 ilustra o sistema da brisa marítima apresentando a forma como esta se forma.



**Figura 5** – Sistema da brisa marítima. (Adaptado de Miller et al. (2003)).

A formação das brisas marítimas começa logo ao início da manhã quando a camada de mistura começa a formar-se criando uma zona de instabilidade atmosférica. Com a turbulência sentida, o ar quente sobre a superfície do solo sobe. Devido a este movimento da massa de ar quente, o gradiente vertical de pressão é inferior sob a terra do que no mar.

Com a subida da massa de ar quente da superfície terrestre, a brisa proveniente da superfície do mar (que transporta ar frio) penetra sobre o solo (ver Figura 5). A distância que a brisa marítima alcança, no interior do continente, varia fundamentalmente com a quantidade de calor fornecida à atmosfera pela superfície terrestre (Prior, 2006).

Quando é atingida a intensidade máxima do vento, a uma certa distância da costa, forma-se uma região de convergência, frontal à superfície que corresponde ao movimento ascendente das massas de ar formando as núvens cumuliformes.



Esta circulação da brisa forma, geralmente um circuito fechado, circuito da brisa marítima (CBM), através de um fluxo que retorna ao mar a altitudes mais elevadas (Miller et al., 2003), designada como célula de convecção vertical.

### **2.1.3 Efeitos nocivos do O<sub>3</sub>**

O O<sub>3</sub> é um poluente atmosférico secundário que causa sérios problemas na saúde humana, nos ecossistemas, bem como danos materiais (Leeuw, 2000). A severidade dos efeitos causados por este poluente não depende apenas dos níveis de concentração na atmosfera, mas também do tempo de exposição que o ambiente e a população estão sujeitos.

Quando a população está exposta a concentrações de O<sub>3</sub> num longo período de tempo, principalmente os grupos mais sensíveis (idosos, crianças e doentes crónicos), o sistema respiratório é o mais afetado. Denota-se um agravamento de crises de asma, inflamação dos tecidos pulmonares e decréscimo temporário da capacidade pulmonar em adultos saudáveis. Esta exposição, também pode diminuir a capacidade do sistema imunitário, deixando a população mais vulnerável a doenças do trato respiratório, como as pneumonias e bronquites (Barros, 1999). Para além disso, elevados níveis de concentração de O<sub>3</sub> podem levar à morte prematura (EEA, 2013b).

A redução de biodiversidade, do crescimento das plantas e da capacidade fotossintética das mesmas, a diminuição do rendimento das culturas agrícolas e a alteração da sensibilidade a fatores bióticos e abióticos são alguns dos efeitos provocados no ecossistema por este poluente. Um dos efeitos mais visíveis no ecossistema são os danos provocados nas folhas, pequenas manchas castanhas ou descoroadas (Barros, 1999). De um modo geral, a estrutura e a funcionalidade do ecossistema é afetada.

Relativamente aos materiais, este poluente pode causar fragilidade dos mesmos, provocar fendas e alterações químicas (Silva, 2008). Para além disso, os edifícios podem sofrer degradação (EEA, 2013b).

Na Figura 6 encontra-se resumido os efeitos do poluente O<sub>3</sub> apresentados anteriormente.



**Figura 6** – Efeitos do O<sub>3</sub> na saúde humana e no ecossistema bem como os danos provocados a materiais de construção aquando a exposição a elevadas concentrações deste poluente.

## 2.2 Gestão da qualidade do ar

A monitorização, a modelação e os inventários de emissão são as três ferramentas fundamentais para a gestão da QA. A ferramenta essencial para a fase inicial deste estudo é a monitorização. Esta é garantida pela rede de monitorização da QA que integra um conjunto de estações de medição que monitorizam as concentrações de poluentes atmosféricos em contínuo e em diferentes locais distribuídos por Portugal, sendo esta descrita no subponto 2.2.2.

### 2.2.1 Enquadramento legislativo

A Organização Mundial de Saúde, na década de setenta e após o reconhecimento dos efeitos nocivos na saúde humana de diversos poluentes atmosféricos (partículas em suspensão, óxidos de azoto, óxidos de enxofre, óxidos de carbono, fluoretos, hidrocarbonetos de baixo peso molecular, ozono e metais pesados em suspensão) realizou estudos detalhados ao ar atmosférico em redor das zonas indústrias e urbanas, determinando os valores de concentração de poluentes existentes ao nível do solo (Gomes, 2001).

Em seguimento, ao longo de vinte décadas foram publicados diplomas legislativos pelo Conselho da União Europeia, com os seguintes objetivos:

- Fixar valores limite e valores guia de modo a proteger a saúde humana e o meio ambiente, devendo estes serem respeitados pela comunidade europeia;

- Harmonizar os métodos de monitorização de poluentes;
- Estabelecer a obrigatoriedade de troca mútua de informação e de dados obtidos das redes de monitorização da QA dos seguintes poluentes: SO<sub>2</sub>, PM, NO<sub>x</sub> (NO<sub>2</sub> e NO), CO, O<sub>3</sub> e metais pesados na forma de partículas em suspensão, não sendo imposto explicitamente a instalação de estações de monitorização para todos os poluentes referidos.

Em Portugal, a DQ 1996/62/CE foi transportada para a ordem jurídica interna pelo DL n.º 276/99, de 23 de julho e, posteriormente pelo DL n.º 279/07, de 6 de agosto.

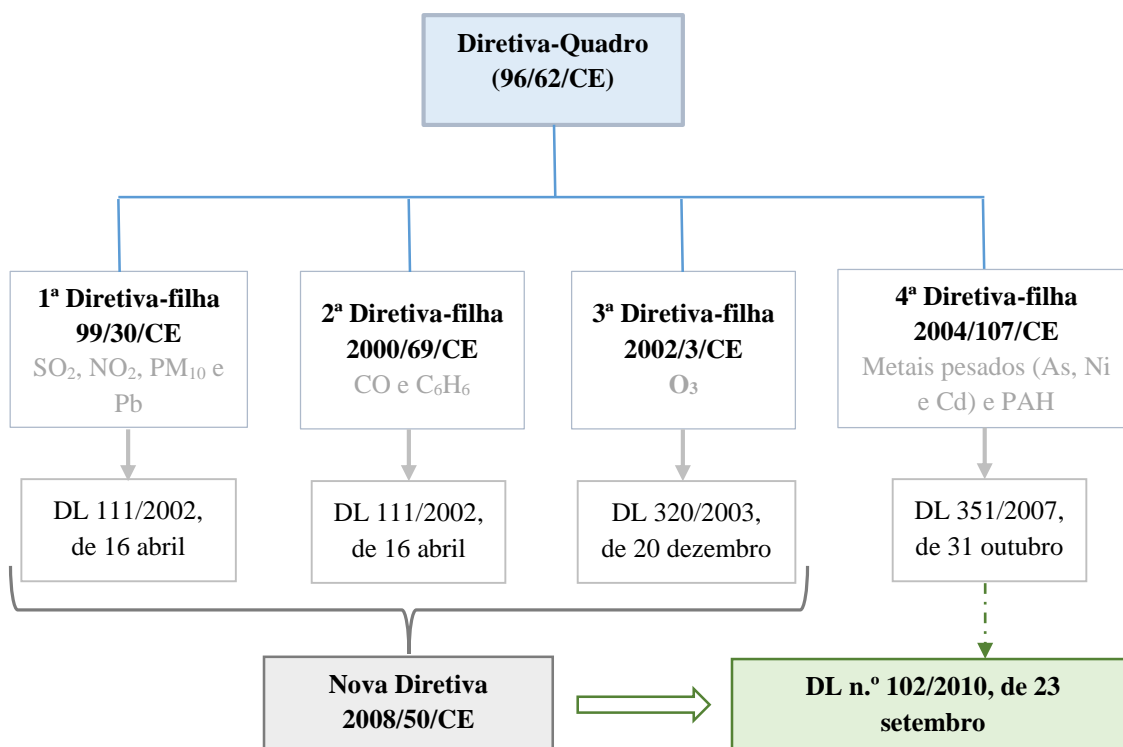
A DQ 96/62/CE deu origem a quatro diretivas-filhas, como mostra na Figura 7, sendo correspondido, a cada uma destas, o respetivo DL. A 3ª Diretiva-filha 2002/3/CE refere-se apenas ao poluente O<sub>3</sub>. As restantes debruçam-se sobre os valores limite dos seguintes poluentes: SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub>, Pb, CO, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, metais pesados (As, Ni e Cd) e PAH.

A partir das primeiras três diretivas-filhas surgiu uma nova Diretiva 2008/50/CE, de 21 de maio, revogando a legislação existente. Esta nova diretiva é relativa à QA ambiente e a um ar mais limpo na Europa, sendo transposta para o direito interno pelo DL n.º 102/2010, de 23 de setembro.

Atualmente, em Portugal, vigora o DL n.º 102/2010. Como refere o próprio diploma, este “fixa os objetivos para a qualidade do ar ambiente tendo em conta as normas, as orientações e os programas da Organização Mundial da Saúde, destinados a evitar, prevenir ou reduzir as emissões de poluentes atmosféricos”. Mais concretamente, este DL pretende:

- Definir e fixar objetivos relativamente à QA;
- Avaliar a QA no território nacional baseando-se em métodos e critérios comuns;
- Obter informações relativas à QA recolhidas pelas estações de monitorização, de modo a acompanhar a longo prazo as tendências verificadas;
- Garantir que os cidadãos são informados acerca da QA;
- Quando a QA é boa preservá-la;
- Promover e cooperar com outros Estados membros de modo a reduzir a poluição atmosférica.

Devido ao grande impacto na saúde humana e no meio ambiente como mencionado anteriormente, que as elevadas concentrações de O<sub>3</sub> causam, este poluente merece destaque neste DL, sendo estabelecidos valores limite (LI e LA), VA e objetivos a longo prazo tanto para a proteção da saúde humana como do ecossistema.



**Figura 7** – Evolução da legislação europeia e nacional relativamente à gestão da QA.

Assim, a Tabela 1 apresenta informação essencial relativa aos valores estabelecidos neste DL e que serão cruciais para a elaboração deste trabalho, tanto para a caracterização da QA como para a seleção de episódios de O<sub>3</sub>.

**Tabela 1** – Valores normativos relativos ao O<sub>3</sub> para a proteção da saúde humana, de acordo com o DL n.º 102/2010.

	Período de referência	Valor	Número de excedências permitidas
<b>Valor Alvo</b>	Máximo diário das médias octo-horárias <sup>(1)</sup>	120 µg.m <sup>-3</sup>	A não exceder mais de 25 dias por ano civil, num período de três anos
<b>Objetivos a longo prazo</b>	Máximo diário das médias octo-horárias	120 µg.m <sup>-3</sup>	-
<b>Limiar de Informação</b>	Uma hora	180 µg.m <sup>-3</sup>	-
<b>Limiar de Alerta</b>	Uma hora	240 µg.m <sup>-3</sup>	-

<sup>(1)</sup> O primeiro período de cálculo de um dia tem início às 17 horas do dia anterior e termina à 1 hora do dia em causa; o último período inicia às 16 horas e termina às 24 horas do mesmo dia.

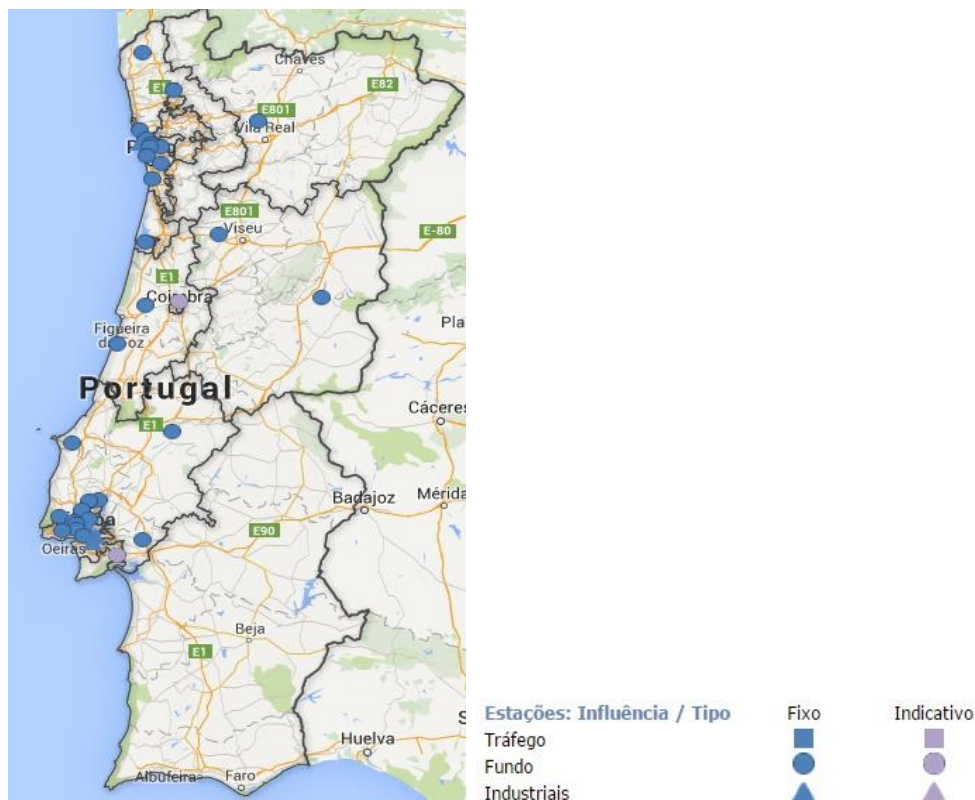
### 2.2.2 Rede de Monitorização de O<sub>3</sub>

Segundo João Gomes (2011), A rede de monitorização da QA tem os seguintes objetivos:

- Tomar conhecimento da poluição atmosférica a que a população está sujeita;
- Verificar o cumprimento da legislação em vigor para a QA;
- Fornecimento de informações para trabalhos científicos e de desenvolvimento;
- Permitir que haja uma gestão de curto e longo prazo das regiões;
- Verificar se as decisões tomadas tiveram influência na diminuição da poluição atmosférica;
- Intervir nas emissões de poluentes atmosféricos (sobre as fontes emissoras);
- Possibilitar um correto ordenamento do território;
- Permitir a prevenção e a ação sobre episódios de elevadas concentrações de poluentes;
- Informar as entidades oficiais, as licenciadoras e os cidadãos sobre a QA.

A Agência Portuguesa do Ambiente (APA) e as Comissões de Coordenação e Desenvolvimento Regional (CCDR) são as entidades competentes da gestão da QA. Como refere no artigo 3.º do DL n.º 102/2010, compete à APA analisar as metodologias de avaliação da QA, aprovar as redes de monitorização de modo a garantir a avaliação de todo território nacional, garantir a troca de informações relativa à gestão e avaliação da QA com a Comissão Europeia disponibilizando essa informação ao público e executar as suas funções como laboratório de referência nacional. A CCDR têm como responsabilidades: efetuar e garantir a QA, garantir a qualidade das medições de poluente, garantir que a informação relativa à QA é disponibilizada, comunicar quando são excedidos LI e LA às entidades envolvidas na região e garantir a existência de planos de melhoria da QA e respetivo plano de execução. Existem 7 CCDR em Portugal, 5 no continente e 2 nos arquipélagos Madeira e Açores (APA, 2011).

Em Portugal existem atualmente 65 estações de medição fixa em operacionalização (60 em Portugal Continental, 4 na Madeira e 1 nos Açores), sendo que 55 destas estações monitorizam o poluente O<sub>3</sub>. Na Figura 8 apresenta-se a distribuição geográfica das estações de monitorização existentes em Portugal Continental, sinalizando a influência de cada uma destas.



**Figura 8** – Localização das estações de monitorização de O<sub>3</sub> em Portugal Continental, em 2014.

(Fonte: qualar.apambiente.pt, acedido a 27/5/2015)

Das 55 estações de medição fixa que monitorizam O<sub>3</sub> grande parte situam-se nas áreas metropolitanas do Porto e de Lisboa, com se pode verificar pela Figura 8.

Estas estações de monitorização podem ser caracterizadas quanto ao tipo de influência (relativo às fontes de emissão consideradas) e de ambiente (relativo à caracterização do local onde se situa a estação). Relativamente ao tipo de ambiente, estas podem-se caracterizar como: **Urbana** – zona de construção contínua; **Suburbana** – zona parcialmente construída (implementação de construções isoladas intercaladas com zonas não urbanizadas, tais como lagos, bosques e terrenos agrícolas); **Rural** – zonas que não preenchem os critérios mencionados em zonas urbanas/suburbanas. Quanto ao tipo de influência estas podem ser: **Fundo** – a localização desta estação leva a que o nível de poluição não seja influenciado por nenhuma fonte de emissão específica (tráfego rodoviário ou indústria), mas por uma mistura de emissões de diversas fontes; **Industrial** – o nível de poluição registado por estas estações é influenciado, principalmente por fontes emissoras industriais, sendo que estas podem estar isoladas ou em áreas industriais localizadas nas proximidades da estação de monitorização; **Tráfego** – o nível de poluição registado nestas estações é influenciado, principalmente pelas emissões provenientes do tráfego rodoviário de uma rua/estrada situada na proximidade da estação (Gonçalves, 2013).

## **3 Caracterização da qualidade do ar na região centro**

Nos últimos anos, na região centro tem aumentado o número de habitantes residente, a atividade industrial, principalmente as unidades de produção, e o tráfego rodoviário. A emissão de poluente é crescente devido ao consumo constante de combustíveis fósseis provenientes da atividade antropogénica (Clara, 2013).

Poluentes atmosféricos, como as  $PM_{10}$  e o  $O_3$ , são bastante problemáticos nesta região dado às concentrações elevadas registadas. Por isso mesmo, houve a necessidade de elaborar um plano de melhoria da QA para o poluente  $PM_{10}$  para a região centro e respetivo programa de execução que visa diminuir as concentração deste.

Relativamente ao poluente  $O_3$ , também têm sido registadas excedências ao longo dos últimos anos, sendo provável a elaboração de um plano de melhoria de modo a reduzir as concentrações verificadas, mas para isso tem que se verificar excedências aos valores legislados no DL n.º 102/2010 durante três anos consecutivos (Clara, 2013).

Para o presente estudo, pretende-se selecionar episódios de  $O_3$ , registados no período 2003 a 2013 nas estações localizadas na região centro e, posteriormente relacioná-los com as condições meteorológicas avaliando a influência das massas de ar, mais precisamente das brisas marítimas nas concentrações deste poluente fotoquímico.

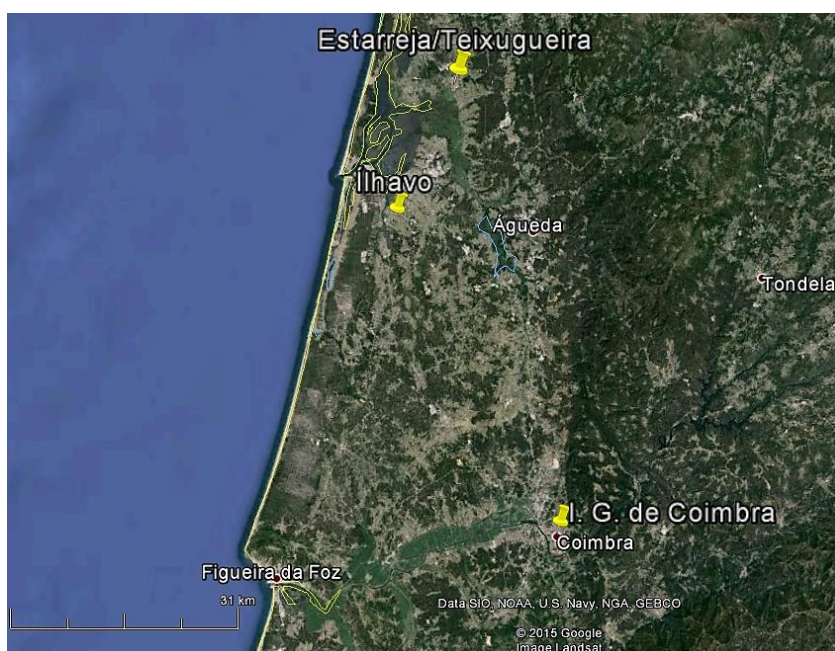
Este capítulo engloba a caracterização das estações de monitorização selecionadas, a análise das concentrações de  $O_3$ , de acordo com os valores fixados no DL n.º 102/2010, e a seleção dos episódios de  $O_3$  que serão alvo de análise no capítulo 4, de acordo os critérios definidos.

### 3.1 Seleção e caraterização das estações de QA

Para a seleção das estações de monitorização teve-se em consideração os seguintes pontos:

- Eficiência de registos de dados entre 2003 e 2013;
- Localização destas na região centro litoral de Portugal Continental;
- Pertencer à Rede de Qualidade do Ar do Centro, estando esta sob responsabilidade da Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Centro (CCDR-C);
- Distribuição espacial relativa das estações (de preferência que cubra a área litoral e interior do domínio).

De acordo com estes critérios, foram seleccionadas três estações na região de estudo, sendo elas: Estarreja/Teixugueira (E./Teixugueira), Ílhavo e Instituto Geofísico de Coimbra (I. G. de Coimbra). A Figura 9 mostra a localização geográfica das estações seleccionadas.



**Figura 9** – Localização das estações de monitorização seleccionadas: Estarreja/Teixugueira, Ílhavo e Instituto Geofísico de Coimbra (I. G. de Coimbra).

(Fonte: *Google Earth*)

Com o mapa apresentado na Figura 9, verifica-se que a estação do I. G. de Coimbra é a que se localiza mais no interior de Portugal, em comparação com as restantes.



As estações mais afastadas (E./Teixugeira e do I. G. de Coimbra) encontram-se a cerca de 100 km (quilómetros) de distância na direção Norte-Sul. A 36 km da estação de E./Teixugueira localiza-se a estação de Ílhavo, sendo a que se encontra mais próxima da costa.

Como já foi referido anteriormente, as atividades antropogénicas, como a atividade industrial e o tráfego rodoviário, influenciam a formação de  $O_3$  devido aos poluentes precursores que emitem para a atmosfera. Deste modo, as Figuras 10, 11 e 12 permitem caraterizar a área envolvente das estações de monitorização, sendo notória as diferenças de urbanização de local para local. Estes mapas foram retirados da aplicação *Google Earth*.

Para além da caraterização do concelho e do local onde se encontra instalada cada estação, também é feita a caraterização da própria estação, dando informações acerca do tipo de ambiente (urbano, suburbano ou rural) que esta se encontra e do tipo de influência (industrial, fundo ou tráfego) de acordo com os critérios definidos pela União Europeia. A caraterização da própria estação relativamente a estes fatores encontra-se no *site* [www.qualar.apambiente.pt](http://www.qualar.apambiente.pt), estando esta sintetizada na Tabela 2.

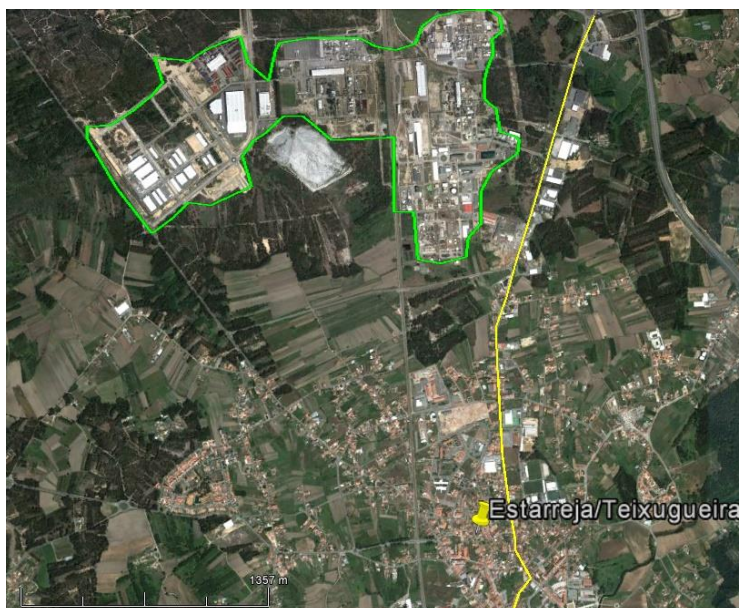
**Tabela 2** – Caraterização geral das estações.

<b>Estação</b>	<b>Latitude (m)</b>	<b>Longitude (m)</b>	<b>Altitude (m)</b>	<b>Tipo de Ambiente</b>	<b>Tipo de Influência</b>
Estarreja/Teixugeira	420214	161980	20	Suburbana	Industrial
Ílhavo	402377	154466	32	Suburbana	Fundo
Instituto Geofísico de Coimbra	360021	176242	145	Urbana	Fundo

De seguida é feita uma caraterização do local em que se situa cada estação bem como das atividades antropogénicas que ocorrem nas proximidades das mesmas.

### **3.1.1 Estação de Estarreja/Teixugueira**

A estação de monitorização de Estarreja/Teixugueira localiza-se no concelho de Estarreja, na freguesia de Beduido. Este concelho tem uma área de 108,11 km<sup>2</sup>. Em 2013, tinha cerca 26 997 habitantes e uma densidade populacional de 245,5 habitantes/km<sup>2</sup> (DataCentro, 2015).



**Figura 10** – Localização da estação de monitorização de Estarreja/Teixugueira.

(Fonte: *Google Earth*)

A 1 km a norte da cidade de Estarreja situa-se o Complexo Químico de Estarreja (CQE – área contornada a verde), que neste momento integra cinco empresas químicas – Air Liquide, Aliada Química Portugal (AQP), Cires (Companhia Industrial de Resinas Sinéticas), Companhia União Fabril (CUF) e Dow Portugal – e o EcoParque Empresarial que foi inaugurado em 2009. Este EcoParque ocupa uma área de 209 hectares bem estruturada e situa-se numa zona de fácil acessibilidade tendo como objetivo orientar a localização e a instalação de novas empresas.

É de salientar a importante rede viária que atravessa o centro da cidade de Estarreja, ligando Espinho à Figueira de Foz (EN 109 – linha a amarelo (ver Figura 10)), passando por Aveiro.

Quanto à caraterização da estação de monitorização de Estarreja/Teixugueira, esta localiza-se a 20 metros de altitude e é uma estação suburbana industrial.

### 3.1.2 Estação de Ílhavo

Relativamente à estação de Ílhavo, esta situa-se no concelho de Ílhavo, na freguesia de São Salvador. Este concelho tem uma área de 73,5 km<sup>2</sup>, sendo que 29,3% é área agrícola. Com uma densidade populacional de 522,8 habitantes/km<sup>2</sup> e uma população total de 38 598, em 2013 (DataCentro, 2015).



**Figura 11** – Localização da estação de monitorização de Ílhavo.

(Fonte: *Google Earth*)

Como se verifica pela Figura 11, esta estação localiza-se numa zona pouco urbanizada estando rodeada por campos agrícolas. Contudo, à sua volta existe atividade antropogénica que pode influenciar as concentrações de poluentes verificadas no local onde esta se situa. É de realçar que a NW da estação se situa o Porto de Aveiro e a Zona Industrial da Moita, a aproximadamente 7 km e 4 km respetivamente. A 2 km a SE da mesma localiza-se a Zona Industrial de Ervasas.

Esta estação situa-se a 32 metros de altitude e caracteriza-se por ser uma estação suburbana de fundo.

### **3.1.3 Estação do Instituto Geofísico de Coimbra**

A estação do I. G. de Coimbra localiza-se no concelho de Coimbra. É um concelho com uma área de 319,4 km<sup>2</sup>, 143 396 habitantes (população 10 vezes superior à dos concelhos mencionados anteriormente) com e uma densidade populacional de 428,8 habitantes/km<sup>2</sup>, dados relativos ao ano 2013 (DataCentro, 2015).



**Figura 12** – Localização da estação de monitorização do Instituto Geofísico de Coimbra.

(Fonte: *Google Earth*)

Para além do grande desenvolvimento urbanístico verificado em redor da estação em estudo, como se observa na Figura 12, é de salientar a existência do Parque Industrial de Taveiro (a aproximadamente 9 km a Oeste) e do Parque Empresarial de Eiras (a aproximadamente 4 km a Norte).

Esta estação situa-se 145 metros de altitude, sendo a que se localiza à altitude mais elevada dos 3 locais de estudo e caracteriza-se por ser uma estação urbana de fundo.

## 3.2 Tratamento e análise de dados

### 3.2.1 Metodologia

Tendo como objetivo a seleção de episódios de  $O_3$  seguir-se-á a seguinte metodologia: (1) Recolha dos dados das concentrações de  $O_3$  (e  $NO_x$ , necessário para a análise dos episódios) registadas pelas estações de monitorização selecionadas; (2) Tratamento dos dados das concentrações de  $O_3$  recolhidos; (3) Identificação das excedências ao VA e ao LI, de acordo com DL n.º 102/2010; (4) Seleção dos episódios candidatos à análise posterior; e, (5) Seleção dos episódios  $O_3$ . De seguida apresenta-se a descrição da metodologia que tem por base as 5 fases enumeradas.

As concentrações de  $O_3$  e  $NO_x$  registadas nas estações de monitorização foram recolhidas da Base de Dados *online* – QualAr ([www.qualar.apambiente.pt](http://www.qualar.apambiente.pt)) da APA. Este *site*, para além da base de dados que tem disponível, também fornece informações acerca da QA em Portugal, incluindo as ilhas (Açores e Madeira). Denote-se que, de acordo com a alínea C do Anexo VII do DL em vigor,

os valores de concentração estão expressos para um volume normalizado à temperatura de 293 K e à pressão de 101,3 kPa.

A Figura 13 mostra a página onde é possível fazer o *download* dos dados para posterior tratamento e análise. Recolheram-se os valores de concentração registados no período 2003 a 2013.

**Figura 13** – Página do site “QualAr” onde é possível exportar os valores de concentração hora a hora, por estação e por ano.

(Fonte: <http://qualar.apambiente.pt/?page=6>)

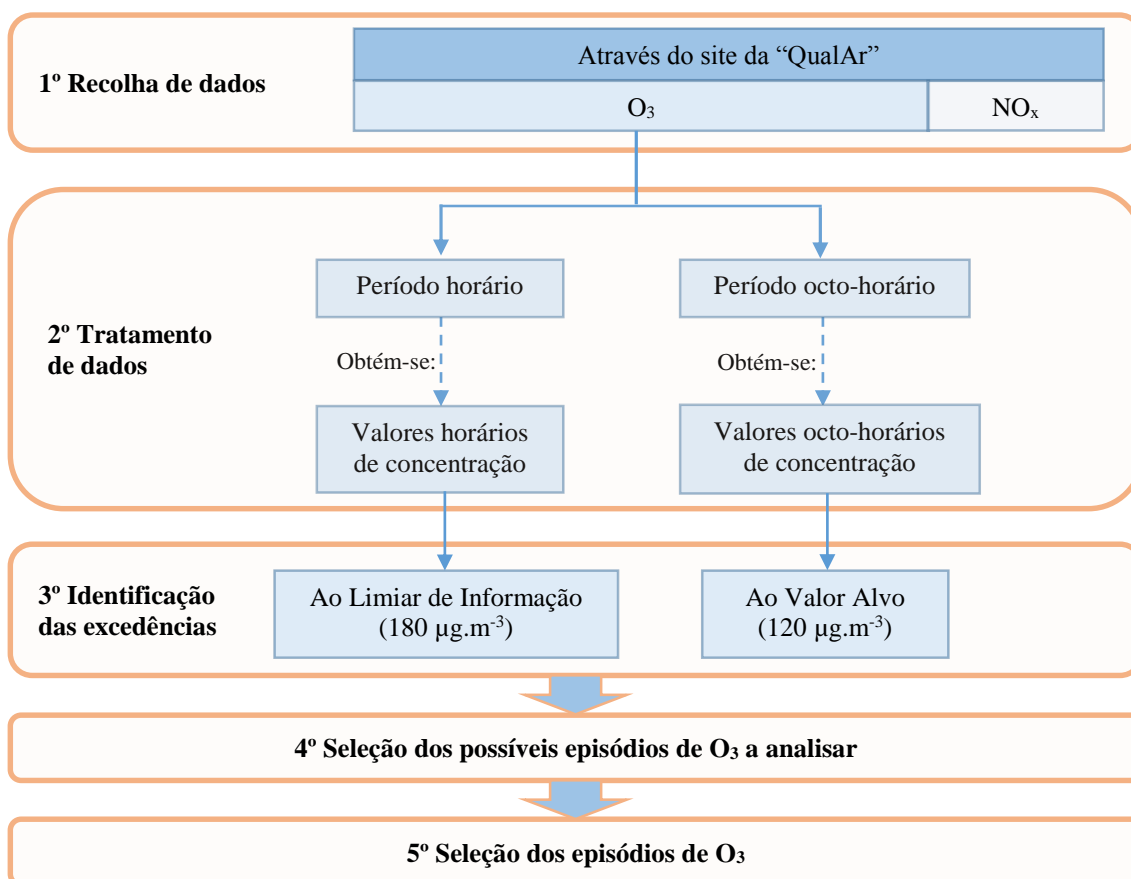
De seguida procedeu-se ao tratamento dos dados referentes ao poluente O<sub>3</sub>, sendo necessário recorrer a dois tratamentos diferentes e independentes. Foram analisadas as concentrações recolhidas para o período de referência horário e octo-horário (média dos valores de concentração registados num período de oito horas consecutivas), de modo a identificar as excedências ao LI e ao VA respetivamente.

Numa terceira fase, foram identificadas as excedências ao VA (> 120 µg.m<sup>-3</sup>) e ao LI (> 180 µg.m<sup>-3</sup>) e, para facilitar a visualização das mesmas recorreu-se à representação gráfica destas para ambos os períodos de referência. Para além da identificação de excedências a estes valores, também se procedeu à identificação das excedências ao LA.

Após a identificação das excedências selecionaram-se os episódios de O<sub>3</sub> candidatos à análise posterior. No âmbito deste estudo, está-se perante um episódio quando se verifica ultrapassagens aos valores legislados (tanto ao VA com ao LI e LA) em simultâneo nas três estações. O número de horas consecutivas em que os valores de concentração de O<sub>3</sub> são superiores ao legislado determina a intensidade do episódio, sendo que este pode variar de zona para zona e mesmo de estação para estação (APA, 2011).

Por último, procedeu-se à seleção dos episódios que serão alvo de uma análise, segundo os critérios definidos e apresentados posteriormente (ponto 3.3). Esta seleção recai no conjunto de episódios identificados na fase anterior.

A Figura 14 apresenta de forma esquematizada as 5 fases da metodologia realizada que visa a selecção de episódios de  $O_3$  a analisar.



**Figura 14** – Esquema da metodologia efetuada para a seleção de episódios.

De seguida apresentam-se os resultados obtidos ao longo da aplicação desta metodologia bem como a respetiva análise.

### 3.2.2 Análise do cumprimento da legislação

Nesta secção é realizada uma análise aos valores de concentração de  $O_3$  registados nas estações de monitorização, verificando se a legislação é cumprida, nomeadamente as excedências ao LI e LA (ponto 3.2.2.1) e ao VA (ponto 3.2.2.2).

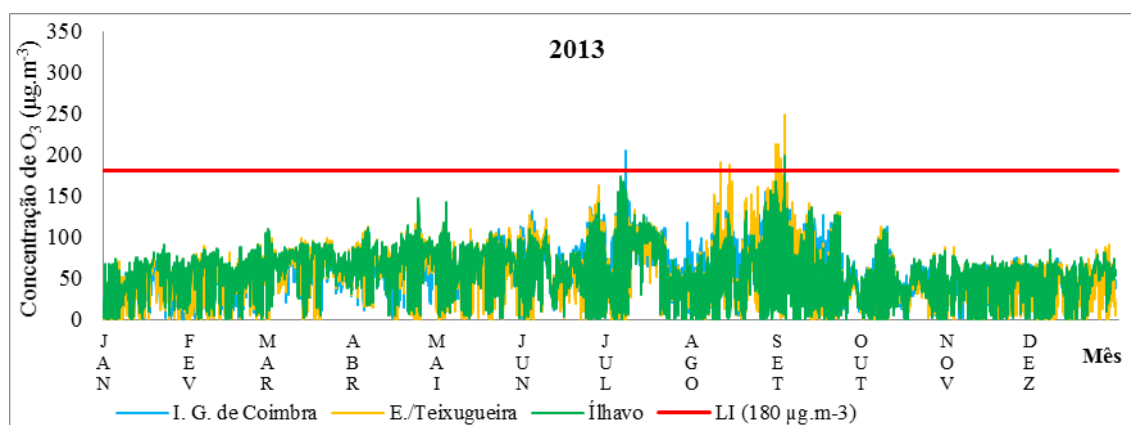


### 3.2.2.1 Excedências ao LI e LA

#### i. Excedências ao LI

De acordo com o DL n.º 102/2010, o LI é o “nível acima do qual uma exposição de SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> ou ozono de curta duração apresenta riscos para a saúde humana de grupos particularmente sensíveis da população, a partir do qual é necessária a divulgação imediata de informações adequadas”, sendo este valor para o poluente O<sub>3</sub> de 180 µg.m<sup>-3</sup>.

No Anexo I, apresentam-se os valores horários das concentrações de O<sub>3</sub> nas três estações, no período 2003 a 2013, apresetando-se como exemplo na Figura 15 as concentrações de O<sub>3</sub> registadas pelas 3 estações em 2013. Ao observar estes gráficos é possível identificar os anos em que se registaram as concentrações mais elevadas, identificar as excedências ao LI e o padrão anual dos níveis de concentração de O<sub>3</sub>.



**Figura 15** – Médias horárias de O<sub>3</sub> registadas nas três estações de monitorização em 2013.

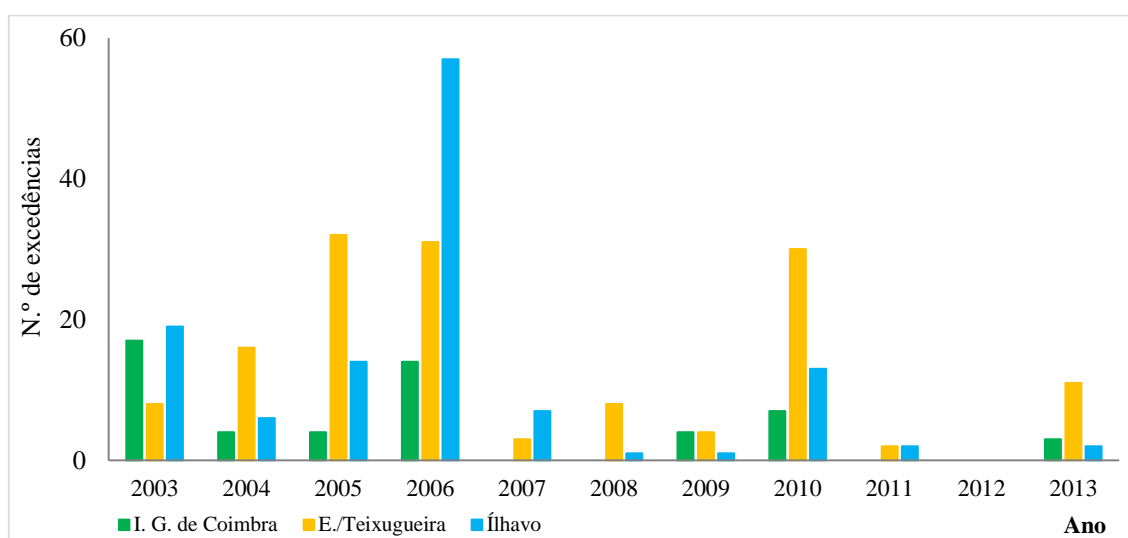
De acordo com os gráficos apresentados na **Erro! A origem da referência não foi encontrada.** Anexo I), é possível verificar que a estação E./Teixugueira e de Ílhavo são as que registaram concentrações de O<sub>3</sub> mais elevadas durante a década em análise, sendo o valor mais elevado registado em 2005. Este foi registado na estação suburbana industrial (E./Teixugueira) e com valor superior a 300 µg.m<sup>-3</sup>.

Analisando o comportamento anual das concentrações de O<sub>3</sub> durante o período de estudo, verifica-se que há um padrão sazonal destas. Nos meses de verão (julho, agosto e setembro) são registados os valores de concentração mais elevados onde são observados os picos de O<sub>3</sub>, enquanto que nos meses de dezembro e janeiro são registados os valores mais baixos. Estes resultados estão de acordo com o esperado, visto que durante o verão a intensidade da radiação solar é mais elevada, sendo mais favorável para a formação de O<sub>3</sub> (poluente fotoquímico).

É também de salientar a redução no número de ultrapassagens do LI a partir de 2007. Com a exceção dos anos 2010 e 2013 (anos que se registaram mais excedências), entre 2007 e 2013.

De um modo geral, as séries temporais das concentrações de  $O_3$ , nas três estações de monitorização, são semelhantes. Isto é, não há discrepâncias elevadas nos níveis de concentração de estação para estação, havendo picos de  $O_3$  nos três locais em simultâneo.

Compilando as excedências verificadas e apresentadas no Anexo I, a Figura 16 mostra o número de ultrapassagens ao LI, de 2003 a 2013, verificadas em cada estação.



**Figura 16** – Número de excedências ao LI para a proteção da saúde humana, por estação de monitorização e por ano.

Ocorreram 320 excedências ao LI em dez anos, sendo que 17% das ocorrências foram verificadas na estação I. G. de Coimbra, 38% na de Ílhavo e 45% na de E./Teixugueira. Em 2006, registou-se o maior número de excedências (102 ocorrências), sendo que 57 destas foram registadas na estação de Ílhavo.

Os anos 2005 e 2010 registaram cerca de 50 ultrapassagens anuais, sendo este o segundo valor mais elevado por ano nesta década. Para além disso, os anos 2010 e 2013 contrariaram a tendência de diminuição do número de ultrapassagens.

De um modo geral, os anos de 2005, 2006 e 2010 foram os mais críticos destes 10 anos, relativamente às excedências ao LI.

Será interessante analisar as temperaturas médias anuais registadas em Portugal Continental neste intervalo de tempo, visto que este parâmetro meteorológico tem influência na formação fotoquímica de  $O_3$  (Mayer, 1999). Deste modo, compilando as informações presentes nos “Boletins Climatológicos” elaborados pelo Instituto de Meteorologia (IM), atual Instituto Português do Mar e



da Atmosfera (IPMA), foi possível construir o gráfico apresentado na Figura 17 relativa às temperaturas médias anuais.



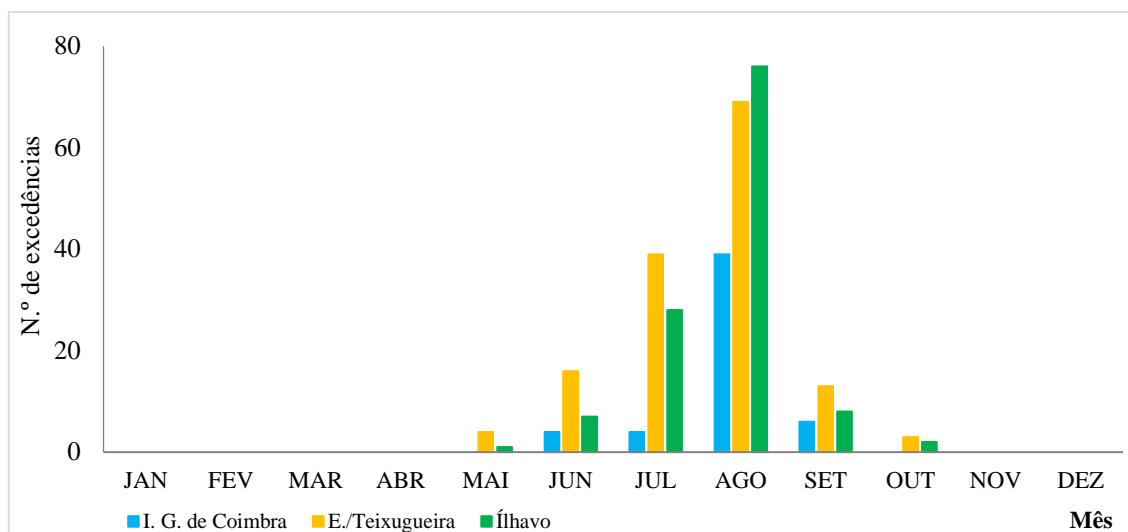
**Figura 17** – Temperatura média anual registada em Portugal Continental, no período 2003 a 2013. Dados retirados dos boletins climatológicos disponíveis no *site* [www.ipma.pt](http://www.ipma.pt).

(Fonte: IPMA (2015))

Relativamente ao ano 2006, de acordo com a “Caraterização Climática – Ano 2006”, bem como o período de verão do mesmo, foi o 5º mais quente em Portugal Continental desde 1931 registando uma temperatura média anual de 16,04°C.

O ano 2008 foi o que registou a temperatura média anual mais baixa, seguindo-se os anos 2007 e 2012. É de salientar os anos 2009 e 2011 que apesar de registarem uma temperatura média anual superior a 2010 (ano crítico) o LI foi ultrapassado com menos frequência (ver Figura 16).

Visto que a intensidade da radiação solar varia significativamente ao longo do ano, atingindo o seu pico no verão, e sendo esta também um fator essencial para a formação de poluentes fotoquímicos, como o O<sub>3</sub>, torna-se interessante analisar o número de ultrapassagens ao LI por mês. Com este efeito, a Figura 18 apresenta o número de excedências verificadas por mês ao longo dos dez anos.



**Figura 18** – Número de excedências ao LI registadas mensalmente, de 2003 a 2013, nas estações de monitorização selecionadas.

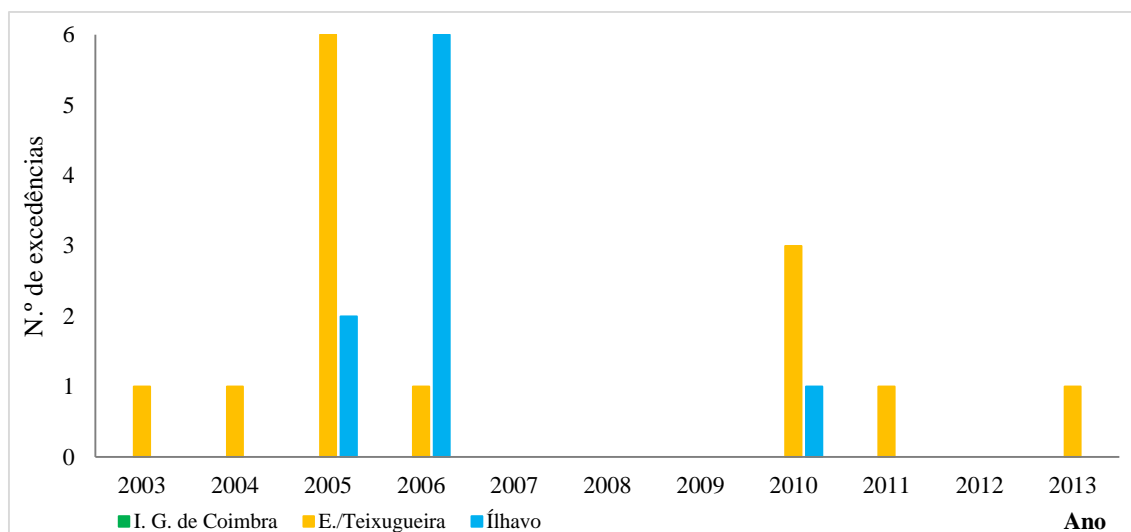
Ao analisar a Figura 18, verifica-se que as excedências ao LI ocorrem entre o mês de maio e outubro. Cerca de 88% das ultrapassagens verificam-se nos meses de verão, sendo o mês de agosto o mais crítico com 65% destas. Cerca de 51% das excedências registaram-se nas estações de monitorização suburbanas.

Em suma, verifica-se que é na estação suburbana industrial onde foi registada o maior número de ultrapassagens ao LI durante o período de estudo, seguindo-se a estação suburbana de fundo e só depois (com apenas 17%) a urbana de fundo.

## ii. Excedência ao LA

De acordo com o DL n.º 102/2010, o LA é “um nível acima do qual uma exposição de curta duração apresenta riscos para a saúde humana da população em geral e a partir do qual devem ser adotadas medidas imediatas”, sendo este valor horário para o poluente  $O_3$  de  $240 \mu g.m^{-3}$ .

De seguida apresenta-se o número de ultrapassagens a este valor no período de 2003 a 2013 nas 3 estações de monitorização (Figura 19).



**Figura 19** – Número de excedências ao LA registadas mensalmente, de 2003 a 2013, nas estações de monitorização selecionadas.

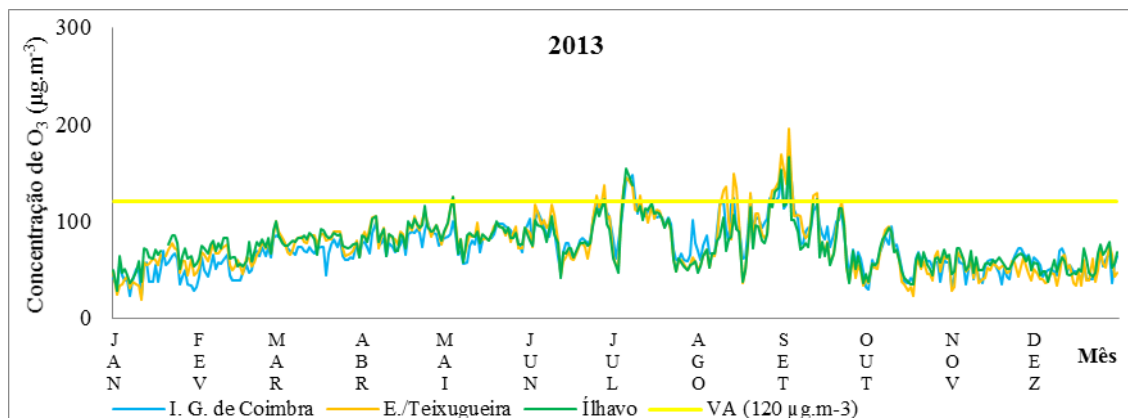
Na década em análise ocorreram 23 ultrapassagens ao LA, sendo 14 destas se verificaram na estação industrial. Observando a Figura 19, verifica-se que o ano 2005 e 2006 é que registaram o número mais elevado de ultrapassagens, oito e sete excedências respetivamente.

### 3.2.2.2 Excedências ao VA

A legislação em vigor define que o VA é o “nível fixado com o intuito de evitar, prevenir ou reduzir os efeitos nocivos na saúde humana e/ou no ambiente, a atingir, na medida do possível, durante um determinado período de tempo”. Para o poluente  $O_3$  o VA é  $120 \mu g.m^{-3}$  não deve ser excedido mais de 25 dias, em média, por ano cívil, num período de três anos consecutivos.

Os valores octo-horários representados graficamente, a partir do qual serão identificadas as excedências ao VA, são efetivamente as máximas diárias das médias octo-horárias. Assim, diariamente obtém-se um valor de concentração que corresponde à máxima diária das médias octo-horárias, e 28/29/30/31 valores por mês (dependendo do número de dias que este tenha) se a estação de monitorização for eficiente a 100%. Deste modo, no Anexo II (Figura 47) estão representadas as máximas diárias das médias octo-horárias, no período de 2003 a 2013, das três estações de monitorização em simultâneo, a título de exemplo apresenta-se a

Figura 20 com os valores octo-horários vertificados em 2013.

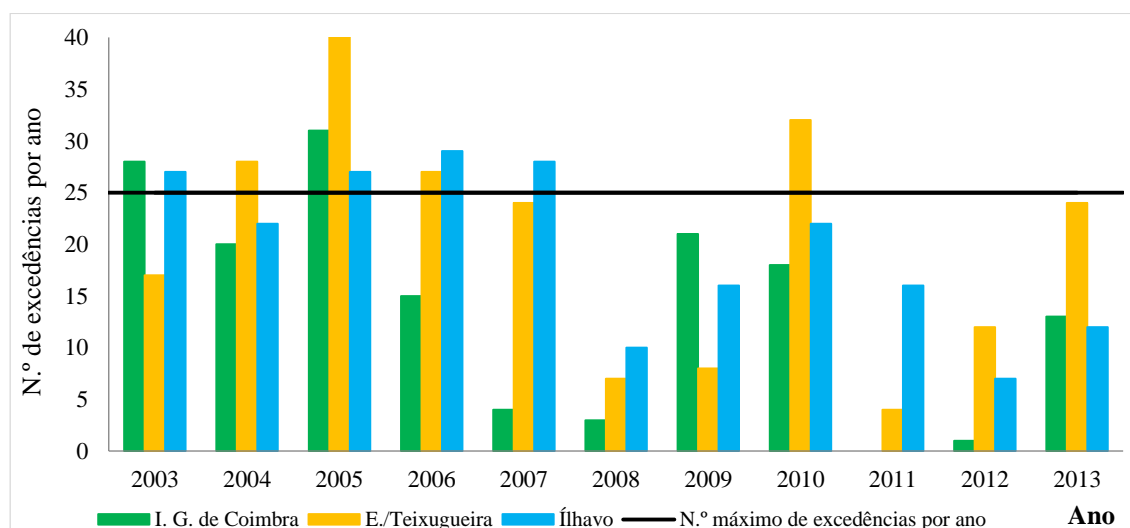


**Figura 20** – Máximas diárias das médias octo-horárias nas três estações de monitorização em 2013.

Analisando os valores octo-horários apresentados no Anexo II, verifica-se que de 2003 a 2006 a população está exposta a concentrações superiores a  $120 \mu\text{g.m}^{-3}$  sobretudo nos meses de verão, nomeadamente junho, julho, agosto e setembro. Foi no ano 2005 que se verificaram os valores de concentração de 8h mais elevados e este facto foi verificado nas três estações, principalmente no mês de agosto.

Nos anos de 2007 e 2011 é frequente a ocorrência de valores máximos diários superiores ao valor legislado na época primaveril (março, abril e maio) fenómeno já referenciado e descrito na literatura (Amann et al., 2008). É de salientar que nestes anos a discrepância de valores entre os locais de estudo é bastante notória.

Na Figura 21 estão representadas as excedências identificadas ao VA por ano e por estação de monitorização.



**Figura 21** – Número de dias em que a máxima diária das médias octo-horárias é superior a  $120 \mu\text{g.m}^{-3}$ , valor correspondente ao VA, por ano e por estação de monitorização. Pelo DL 102/2010, o número permitido de excedências a este valor é de 25 dias, por ano civil.

Entre 2003 e 2013, é notório que há grande disparidade no número de dias em que foi ultrapassado o VA por ano e por estação.

No total o VA foi ultrapassado 594 vezes, tendo 26% ocorrido na estação de I. G. de Coimbra, 36% na de Ílhavo e 38% na de E./Teixugueira.

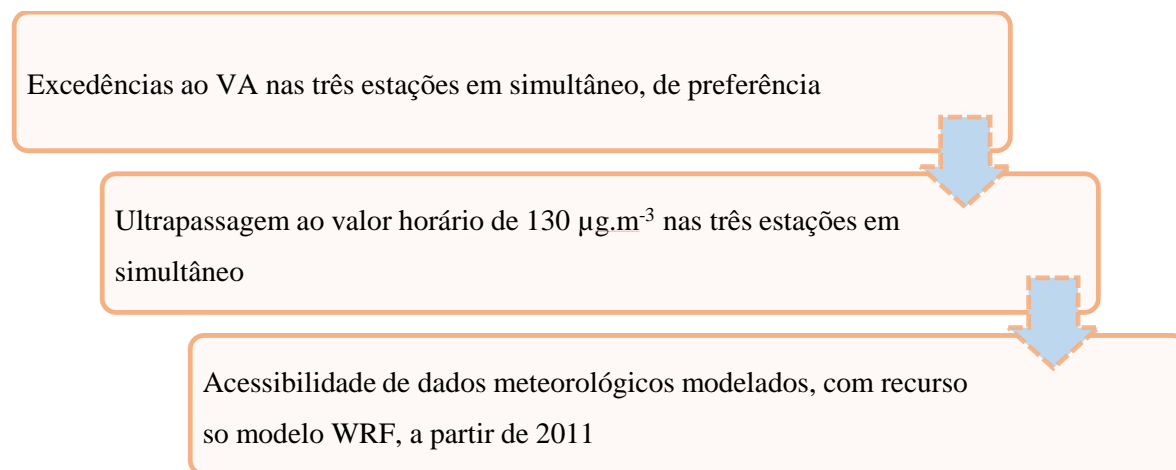
Relativamente às excedências permitidas por lei, é no ano 2005 que se verifica o maior número de ultrapassagens a este valor. Este cenário estende-se pelas três estações, sendo a estação suburbana industrial a mais crítica. Contudo, nos anos 2008, 2009, 2011 e 2012, apesar de se registar valores acima de  $120 \mu\text{g.m}^{-3}$ , não há nenhum incumprimento à legislação.

### **3.2.3 Seleção dos episódios de $\text{O}_3$**

Para a seleção dos episódios de  $\text{O}_3$  foram considerados os seguintes aspetos:

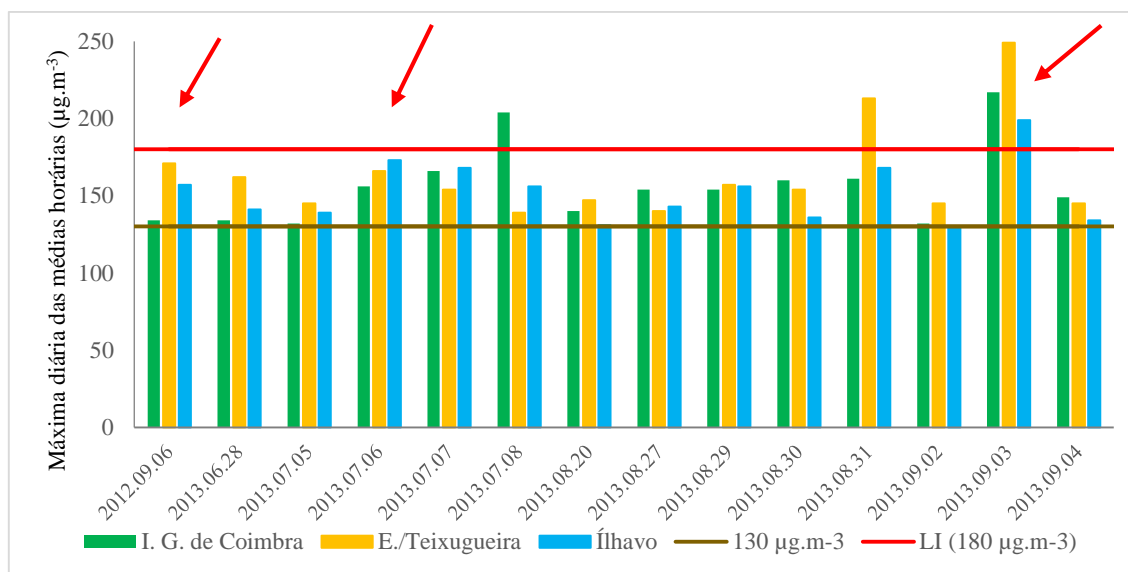
- Apenas a partir do ano 2011 é que se tem acesso aos dados meteorológicos modelados, com recurso do modelo WRF, que permitam a análise dos campos de vento e a temperatura à superfície;
- Neste período (2011-2013) não se verificam concentrações elevadas de  $\text{O}_3$  frequentemente (ver Anexo I e II) e, consequentemente excedências aos valores legislados, optando-se por seleccionar os dias em que foi ultrapassado o valor horário de  $130 \mu\text{g.m}^{-3}$  nas três estações em simultâneo;
- Seleção dos episódios com excedências ao VA e ao LI em pelo menos numa das estações de monitorização.
- Seleção de 3 episódios, se possível em anos diferentes;

Tendo por base os aspetos mencionados, seguiu-se os critérios de seleção de episódios apresentados na Figura 22.

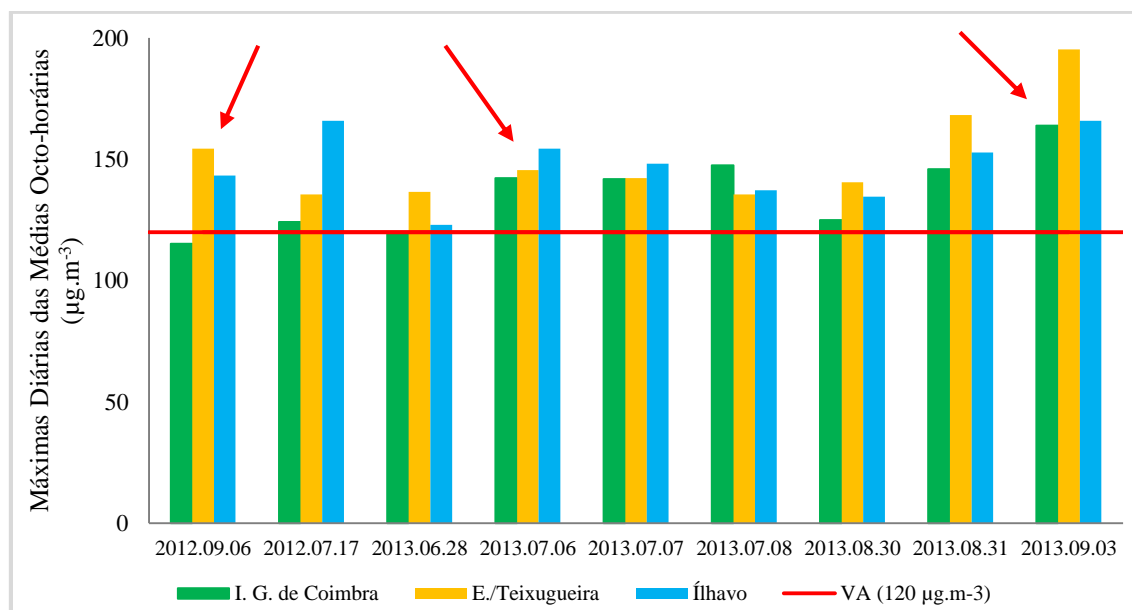


**Figura 22** – Metodologia adotada para a seleção dos episódios.

As figuras seguintes (Figura 23 e Figura 24), apresentam os episódios identificados relativamente às ultrapassagens ao LI, ao valor horário de  $130 \mu\text{g.m}^{-3}$  (Figura 23) e ao VA (Figura 24), sinalizando com uma seta (para facilitar a visualização) os episódios selecionados.



**Figura 23** – Episódios de  $\text{O}_3$  identificados, com base nas máximas diárias das médias horárias, relativamente ao LI e ao valor  $130 \mu\text{g.m}^{-3}$ .



**Figura 24** – Episódios de O<sub>3</sub> identificados, com base nas máximas diárias das médias octo-horárias, relativamente ao VA.

Analisando a Figura 23 e Figura 24, o episódio que ocorre no dia 3/9/2013 é o que apresenta maior magnitude de concentração de O<sub>3</sub> ultrapassando ambos os valores legislados, sendo este o primeiro episódio a ser selecionado. Continuando a análise das duas figuras, é de salientar o episódio que ocorre a 6/7/2013 que entre o dia de 28/6 e 8/7 é o que tem a máxima diária das médias de 8h (ver Figura 24) mais elevada, exepcto na estação urbana de fundo, sendo um possível episódio a selecionar. E, analisando as máximas diárias das médias horárias (ver Figura 23) ocorridas neste dia, verifica-se que é o dia que apresenta uma média diária (das três estações) mais elevada, logo este dia será alvo de uma análise mais aprofundada. Por último, selecionou-se que ocorreu no dia 6/9/2012, visto que é o único que ultrapassa o valor horário de 130 µg.m<sup>-3</sup> no ano 2012 e também apresenta excedência ao VA em duas estações de monitorização.

Após este processo de seleção foram selecionados os episódios de O<sub>3</sub> correspondentes aos dias 6/9/2012 (episódio 1), 6/7/2013 (episódio 2) e 3/9/2013 (episódio 3).





## 4 Análise dos episódios de O<sub>3</sub>

Neste capítulo, apresenta-se a análise efetuada aos episódios selecionados no capítulo anterior. Estes ocorreram, nomeadamente, nos dias: 6 de setembro de 2012, 6 de julho de 2013 e 3 de setembro de 2013.

### 4.1 Metodologia

Em cada episódio, pretende-se estudar a influência dos padrões meteorológicos nas concentrações O<sub>3</sub>, a origem das massas de ar nas mesmas e o papel das circulações atmosféricas, em particular de brisas marítimas. Nesse sentido, são analisadas as retrotrajetórias das massas de ar obtidas com recurso ao modelo HYSPLIT, as condições meteorológicas simuladas com o modelo WRF para os episódios referidos e as concentrações de O<sub>3</sub> e NO<sub>x</sub> registadas no dia do episódio e nos dias anteriores (dados recolhidos pelas estações da QA).

A simulação das retrotrajetórias visa analisar a origem das massas de ar e respetivo transporte de O<sub>3</sub> (Saavedra et al., 2012) identificando, ou não, um padrão semelhante de escoamento entre as três retrotrajetórias (uma por cada local de estudo). Estas são obtidas a partir do modelo HYSPLIT (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*), sendo que este já foi utilizado para variadíssimos estudos (Evtyugina et al., 2006; Davis et al., 2009; Carvalho et al., 2010; Monteiro et al., 2012; Saavedra et al., 2012).

Os dados meteorológicos utilizados para a análise dos episódios são obtidos pelo modelo WRF (*Weather Research and Forecasting*), tendo sido recolhidos dados relativos aos seguintes parâmetros meteorológicos:

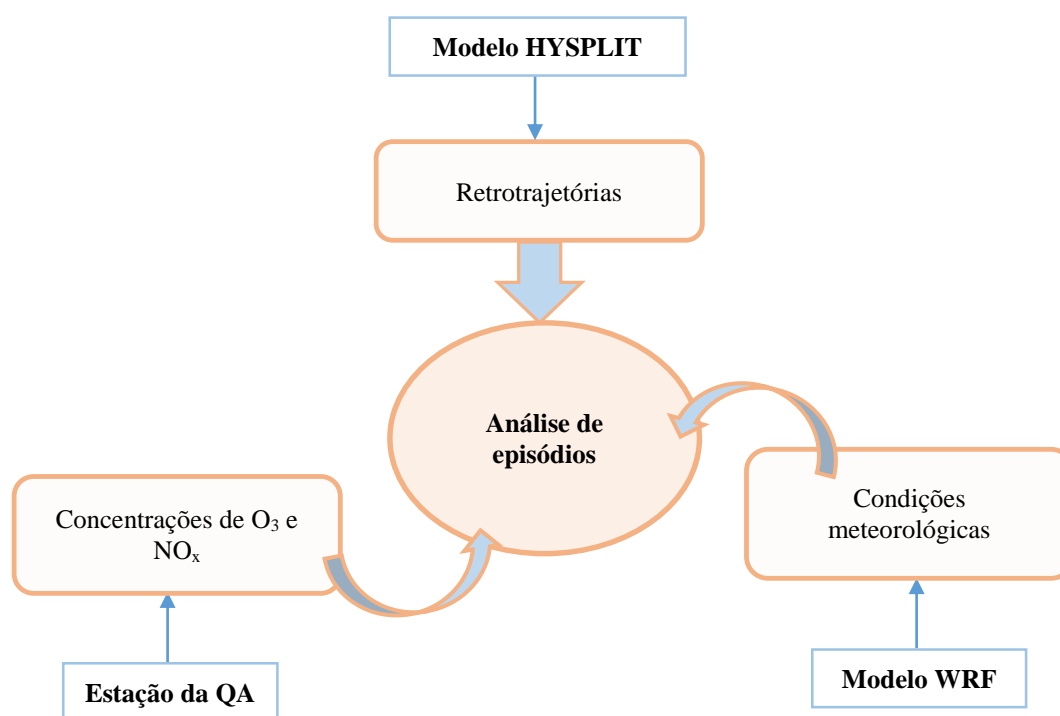
- Temperatura do ar a 2 metros;

- Velocidade e a direção do vento a 10 metros;
- Campo vertical do vento.

Tal como foi mencionado anteriormente, a presença de poluentes precursores na atmosfera é essencial para haver formação de O<sub>3</sub>. Deste modo, será realizada uma análise às concentrações de NO<sub>x</sub> (que engloba as concentrações de NO e NO<sub>2</sub>), principal poluente precursor, e O<sub>3</sub> no dia em que ocorre o episódio e 1/2 dias antes. Assim, é possível verificar os valores mínimos de O<sub>3</sub> registados no período noturno e as concentrações máximas diárias de O<sub>3</sub>. Apesar da importância que outros poluentes, como os COV e CO, têm na química do O<sub>3</sub>, apenas serão analisadas as concentrações de NO<sub>x</sub> visto que é o único poluente monitorizado nas três estações selecionadas.

Após estas análises, serão compilados os resultados obtidos de modo a compreender a origem dos episódios de O<sub>3</sub>, em particular o papel, relevante ou não, das circulações das brisas marítimas na origem dos mesmos.

A Figura 25 apresenta a esquematização da metodologia aplicada na análise dos episódios selecionados no capítulo 3.



**Figura 25** – Esquematização da metodologia aplicada na análise os episódios.

De seguida, será descrita detalhadamente cada uma das análises a efetuar para cada um dos episódios.

### 4.1.1 Simulação das retrotrajetórias

Optou-se por utilizar o modelo HYSPLIT (versão 4) (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*), visto que este se adequa à tarefa proposta (simulação da retrotrajetórias) e à facilidade em aceder ao mesmo (Silva, 2008). Este modelo está disponível na internet, em [http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT\\_traj.php](http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php), e também pode ser descarregado para qualquer computador. Este também permite simular desde trajetórias simples a cenários complexos de dispersão e deposição de poluentes (Connan et al., 2013; Draxler e Hess, 2014).

As Figuras 26 e 27 mostram duas das três fases necessárias para proceder à simulação das retrotrajetórias, sendo necessários os seguintes dados para cada simulação: (1) As coordenadas de cada estação de monitorização; (2) Os dias em que ocorreram os episódios; (3) Seleção da hora a que as massas de ar atingem os locais, sendo que esta hora corresponde à hora em que se regista a concentração máxima diária de O<sub>3</sub>; (4) O intervalo de tempo (em horas) do percurso das massas de ar antes de atingirem os locais; e, (5) As altitudes às quais se pretende fazer a simulação das retrotrajetórias.

#### Meteorology & Starting Location(s)

**Trajectory Calculation**

**Meteorology:** GDAS (1 degree, global, 2006-present) ▾

**Source Location**

Source 1 Latitude:  N ▾  
Source 1 Longitude:  W ▾

Source 2 Latitude:  N ▾  
Source 2 Longitude:  W ▾

Source 3 Latitude:  N ▾  
Source 3 Longitude:  W ▾

**Figura 26** – Primeira etapa a realizar na utilização do modelo HYSPLIT (inserção das coordenadas dos locais de estudo).  
(Fonte: <http://ready.arl.noaa.gov/hypub-bin/trajsrc.pl>)

**Model Run Details** Request trajectory

The archived data file (GDAS1) has data beginning at 09/ 1/13 0000 UTC.

---

**Model Parameters**

Trajectory direction: ☐ Forward ☒ Backward (Change the default start time!) More info ▶

Vertical Motion: ☒ Model vertical velocity ☐ Isobaric ☐ Isentropic More info ▶

Start time (UTC):  
Current time: 15:59  
 year: 13 month: 09 day: 06 hour: 15 More info ▶

Total run time (hours): 48 More info ▶

Start a new trajectory every: 0 hrs Maximum number of trajectories: 24 More info ▶

Start 1 latitude (degrees): 40.206940 More info ▶

Start 1 longitude (degrees): -8.410830 More info ▶

Start 2 latitude (degrees): 40.756940 More info ▶

Start 2 longitude (degrees): -8.542780 More info ▶

Start 3 latitude (degrees): 40.589720 More info ▶

Start 3 longitude (degrees): -8.670560 More info ▶

Level 1 height: 100 ☒ meters AGL ☐ meters AMSL More info ▶

Level 2 height: 1000

Level 3 height:

**Figura 27** – Segunda etapa a efetuar na utilização do modelo HYSPLIT (escolha dos parâmetros que se pretende analisar com a simulação das retrotrajetórias).

(Fonte: <http://ready.arl.noaa.gov/hypub-bin/traj1.pl>)

Tendo em conta que se pretende analisar os três locais de estudo em simultâneo, houve a necessidade de ponderar os melhores dados a inserir, nomeadamente a hora em que as massas de ar atingem as estações (selecionando uma hora média relativa à hora em que foram registadas as concentrações mais elevadas deste poluente em ambas as estações) e as altitudes a que se pretende descrever a trajetória.

A maioria das retrotrajetórias sofrem alterações significativas na direção 72 horas antes do pico de concentração de O<sub>3</sub> (Saavedra et al., 2012). Contudo, simularam-se retrotrajetórias apenas 48 horas antes das massas de ar atingirem os locais de estudo. Este intervalo de tempo possibilita visualizar possíveis alterações das trajetórias na zona costeira de Portugal, antes de estas atingirem as estações de monitorização devido à escala do mapa.

Relativamente às altitudes consideradas, foi analisado o percurso realizado pelas massas de ar a 100 e a 1000 metros, correspondentes à superfície terrestre e à camada limite da atmosfera respetivamente.

A Figura 28 apresenta por etapas os dados inseridos no modelo HYSPLIT ao longo da simulação das retrotrajetórias.

#### Coordenadas das estações de monitorização

- E./Teixugueira (40.75694 N / 8.57278 O)
- Ílhavo (40.58972 N / 8.67056 O)
- I. G. de Coimbra (40.20694 N / 8.41083 O)

#### Dias dos episódios e a hora que as massas de ar atingem as estações

- 6 de setembro de 2012 às 15 horas
- 6 de julho de 2013 às 17 horas
- 3 de setembro de 2013 às 16 horas

#### Intervalo de tempo para visualização da retrotrajetória

- 48 horas antes desta atingir os locais de estudo

#### Altitudes pretendidas para as simulações das retrotrajetórias

- 100 metros
- 1000 metros

**Figura 28** – Dados inseridos no modelo HYSPLIT.

### 4.1.2 Análise das condições meteorológicas

O modelo WRF (*Weather Research and Forecasting*) foi concebido para a previsão operacional meteorológica e para a investigação de fenómenos atmosféricos de mesoescala (Miranda et al., 2013). Este permite à comunidade científica obter simulações atmosféricas baseadas em dados reais ou condições idealizadas ([www.wrf-model.org](http://www.wrf-model.org)) fornecendo um conjunto de dados meteorológicos (Ryu et al., 2013; Cheng et al., 2015).

A aplicação deste modelo é feita no âmbito de um protocolo que o Departamento de Ambiente e Ordenamento (DAO) estabeleceu com a APA e que visa a avaliação da QA para Portugal. Este permitiu obter dados meteorológicos para os dias em estudo, tais como:

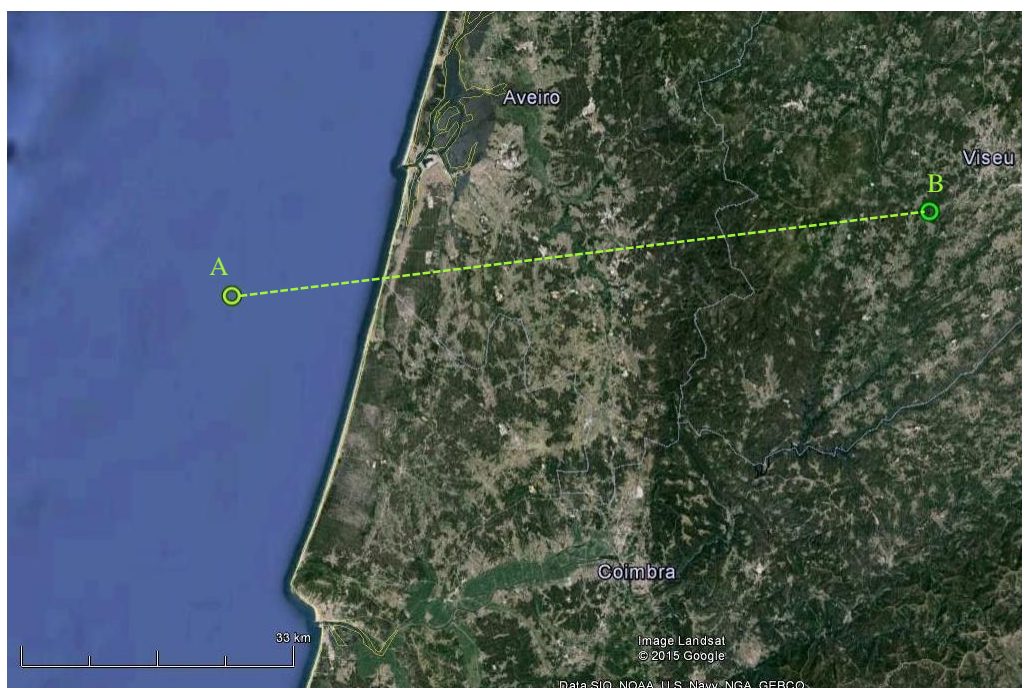
- Dados superficiais (temperatura a 2 metros e a velocidade e direção do vento);
- Campo vertical do vento para o transeto da Figura 29.

Relativamente ao campo vertical de vento, os dados obtidos em altitude da velocidade e direção deste refere-se ao transeto (entre as coordenadas: 40,5° N 9,0° O e 40,6° N 8,0° O) representado na

Figura 29 (linha a tracejado verde). Os campos verticais de vento obtidos por este modelo apresentam as altitudes pelos níveis definidos pelo próprio, deste modo a Tabela 3 apresenta a altitude em metros correspondente a cada nível.

**Tabela 3** – Altitude em metros correspondente aos níveis definidos pelo modelo WRF.

Níveis do modelo WRF	Altitude (m)
Superfície	0
1	39
2	126
3	230
4	361
5	535
6	757
7	1028
8	1375
9	1814
10	2349
11	2973
12	3685
13	4486
14	5327
15	6213
16	7130
17	8029
18	8915
19	9778
20	10629
21	11460
22	12279
23	13084
24	13862
25	14635
26	15368
27	16070



**Figura 29** – Transeito do plano do campo vertical do vento (linha a tracejado verde).

A localização geográfica, a topografia do terreno e a atividade antropogénica são os principais fatores que contribuem para as variações verificadas nas concentrações de  $O_3$  (Carvalho et al., 2010).

Relativamente à topografia do terreno, esta pode afetar as circulações das brisas costeiras devido à configuração do terreno e pela cobertura vegetal. Em zonas costeiras com topografia complexa, onde estão presentes montanhas, as brisas marítimas e de vale podem interagir entre si unindo-se e tornando os fluxos mais fortes, ou opor-se e neutralizaram-se (Evtyugina, 2004).

Deste modo, na Figura 30 apresenta-se o perfil topográfico do transeito representado na Figura 29.



**Figura 30** – Perfil topográfico do transeito.  
(Fonte: Google Earth)

Como é visível pela Figura 30, até aos 50 km em direção ao interior do continente não há variação abrupta na topografia do terreno, sendo este praticamente plano. A partir do quilometro 50 até ao 85,4 km é notória a constante variação da topografia do terreno, sendo que ao quilometro 70 a altitude do terreno é máxima (932 metros).

### **4.1.3 Análise das concentrações medidas**

Para além da caracterização meteorológica e das trajetórias das massas de ar, procedeu-se à análise das séries temporais das concentrações de O<sub>3</sub> e NO<sub>x</sub> (precursor) medidas em cada estação. É necessário ter em conta para esta análise os seguintes fatores:

- A caracterização das estações (tipo de influência e ambiente);
- A química do O<sub>3</sub> e do NO<sub>x</sub>;
- A atividade da população – o fato da atividade industrial ser mais intensa durante o dia e as horas de ponta do tráfego automóvel;

Durante esta análise, pretende-se analisar se há um acréscimo nos picos diários de O<sub>3</sub> com o passar dos dias, os níveis mínimos de O<sub>3</sub> registados no período noturno, o ciclo diário das concentrações de O<sub>3</sub> e NO<sub>x</sub>, a magnitude de valores de concentração e a hora em que é registado o pico diário de O<sub>3</sub> nas três estações.

## **4.2 Análise dos resultados obtidos**

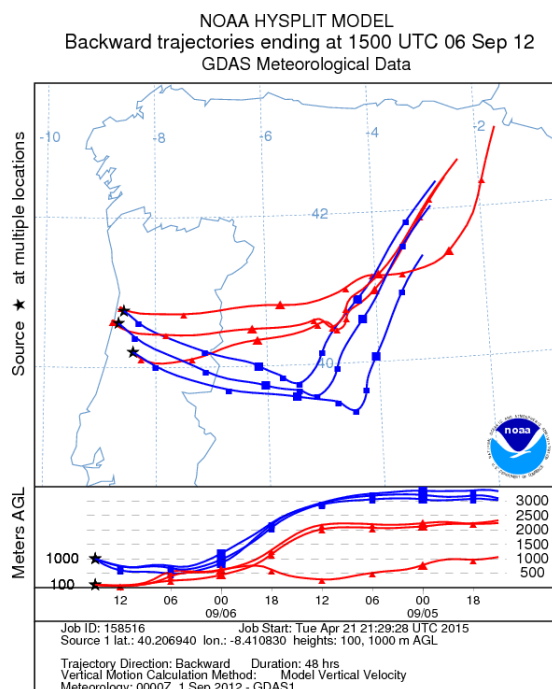
Os resultados expostos neste ponto advêm da aplicação da metodologia descrita anteriormente (ponto 4.1). Estes são apresentados por episódio e pela seguinte sequência: retrotrajetórias das massas de ar, temperatura a 2 metros, velocidade e direção do vento a 10 metros, o campo vertical do vento e as concentrações de poluentes medidas.

### **4.2.1 Episódio 6 setembro 2012**

- **Retrotrajetórias**

A Figura 31 apresenta as retrotrajetórias que atingem as estações de monitorização às 15 horas para este episódio.





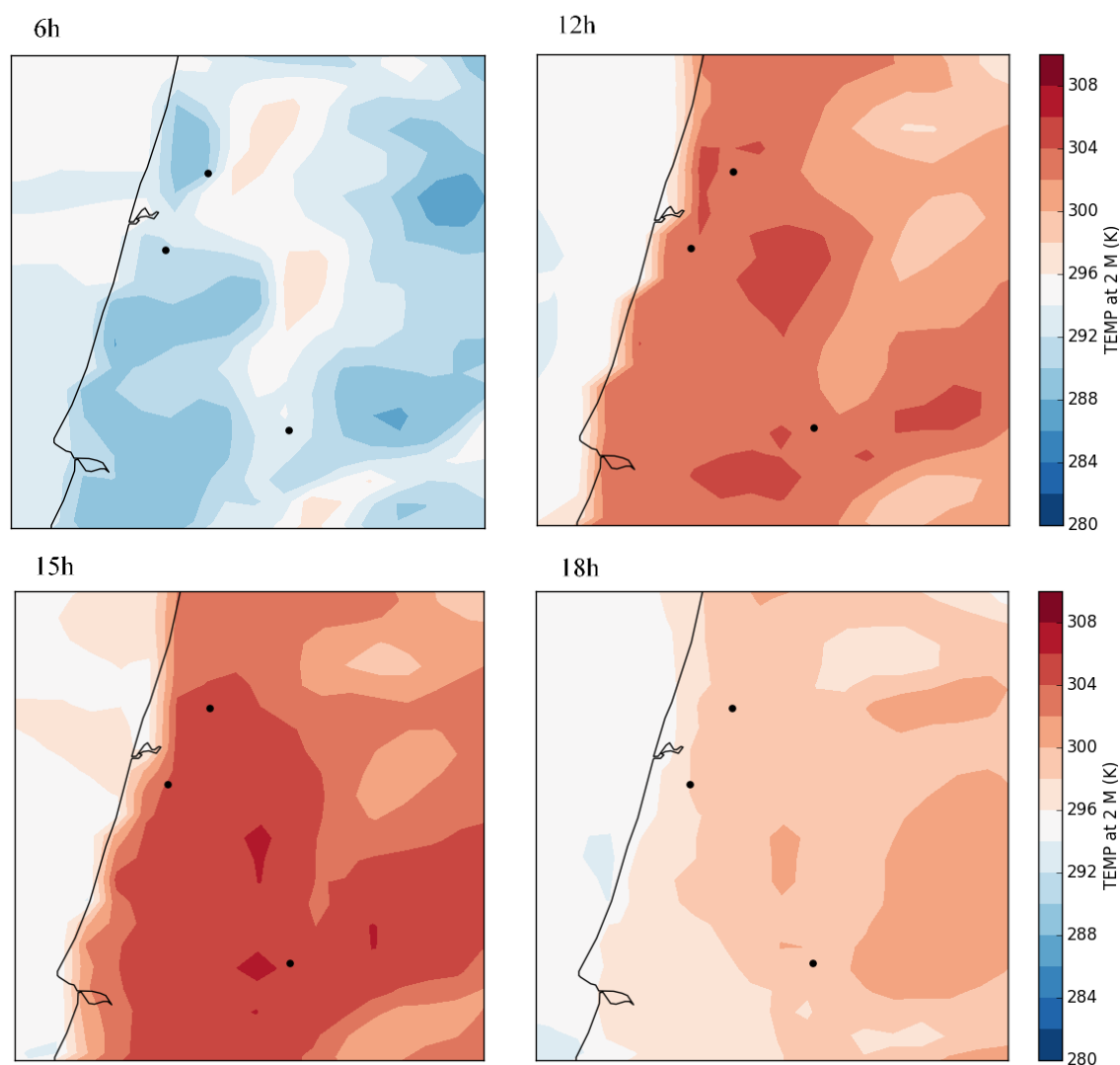
**Figura 31** – Retrotrajetórias das massas de ar que atingem as estações de monitorização às 15 horas do dia 6/9/2012.

Analisando a Figura 31, verifica-se que ambos os padrões de circulação (à superfície e sinótica) apresentam semelhanças para os três locais de estudo.

O padrão de circulação à superfície tem uma origem de E para todos os locais de monitorização, enquanto a circulação sinótica é dominante de SE.

- **Temperatura a 2 metros**

A figura que se segue (Figura 32) apresenta as temperaturas obtidas pelo modelo WRF para o dia deste episódio.



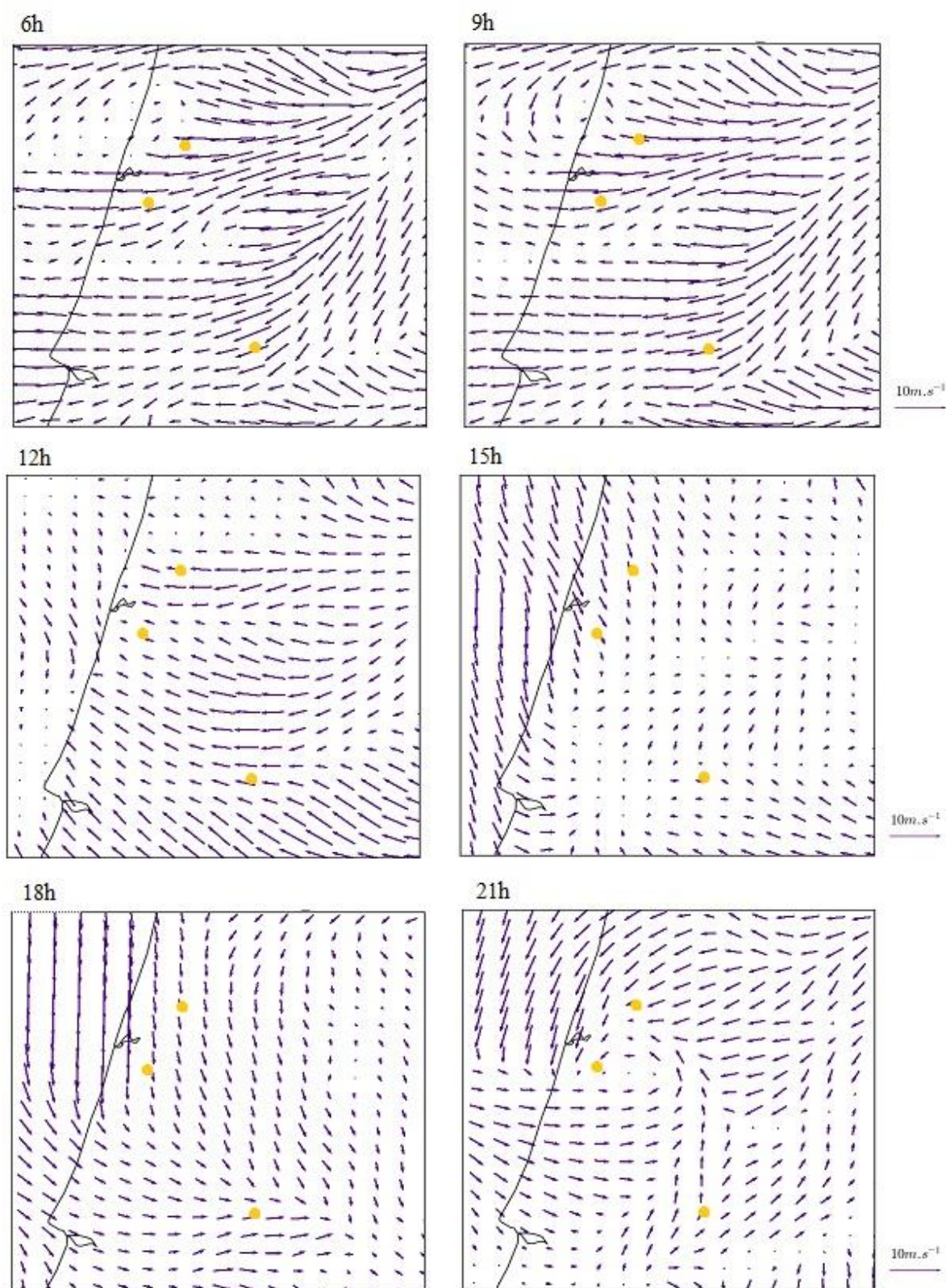
**Figura 32** – Temperatura do ar a 2 metros de altitude simulada com o modelo WRF a 6/9/2012.

Analisando a Figura 32, verifica-se que a temperatura máxima é atingida às 15 horas tanto na superfície terrestre (superior a 33°C) como na zona marítima, sendo o gradiente de temperatura entre a superfície terrestre e o mar aproximadamente 14°C. Para além disso, é notória a amplitude de valores de temperatura observados neste dia podendo atingir uma temperatura mínima de 11°C.

Ao longo do dia a zona onde se localizam as três estações de monitorização apresentam a mesma temperatura superficial.

- **Velocidade e direção do vento a 10 metros**

A figura que se apresenta de seguida (Figura 33) expõe os campos de vento à superfície (10 metros de altitude) na região de estudo.



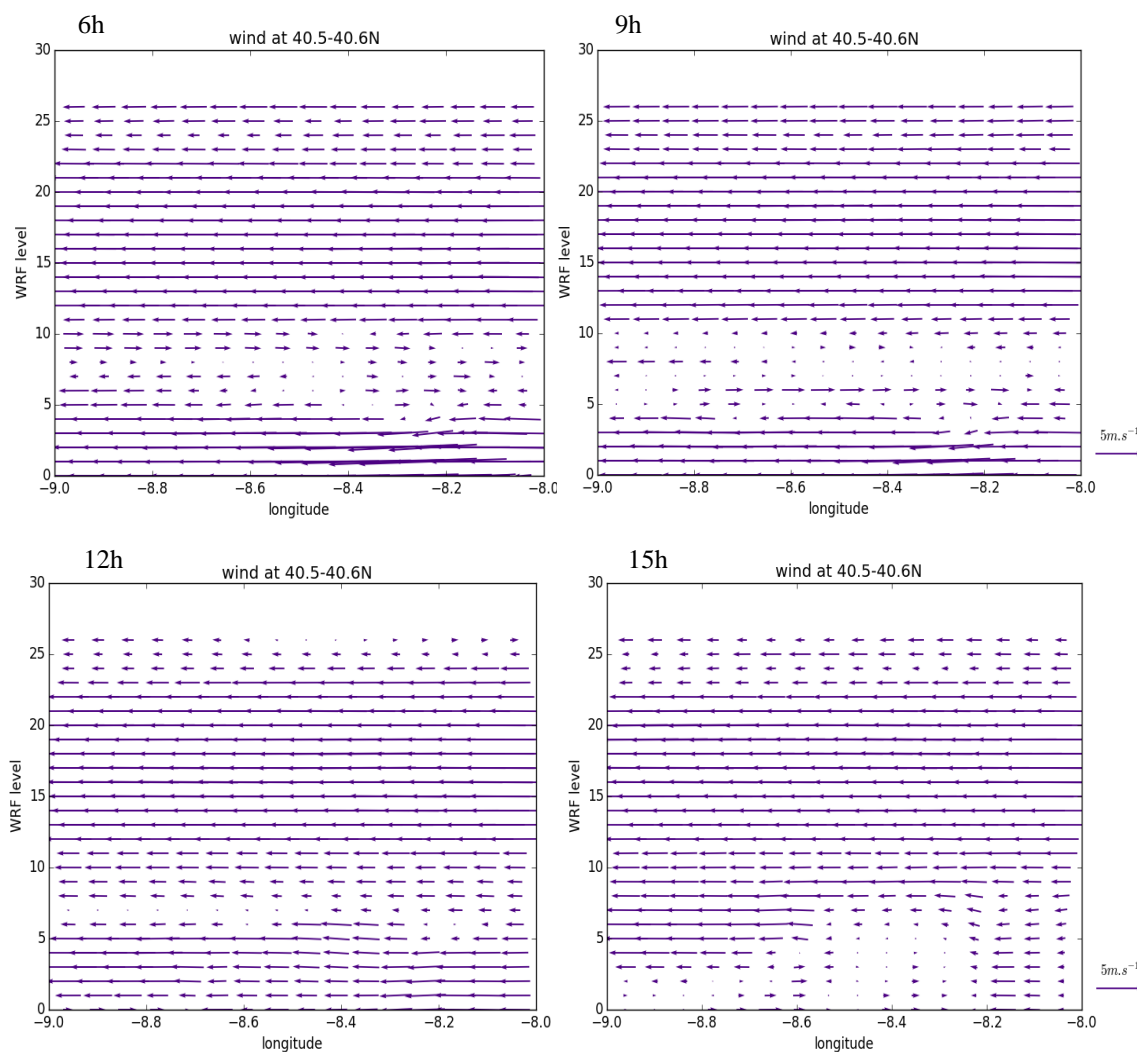
**Figura 33** – Campos de vento a 10 metros de altitude simulados com o modelo WRF a 6/9/2012.

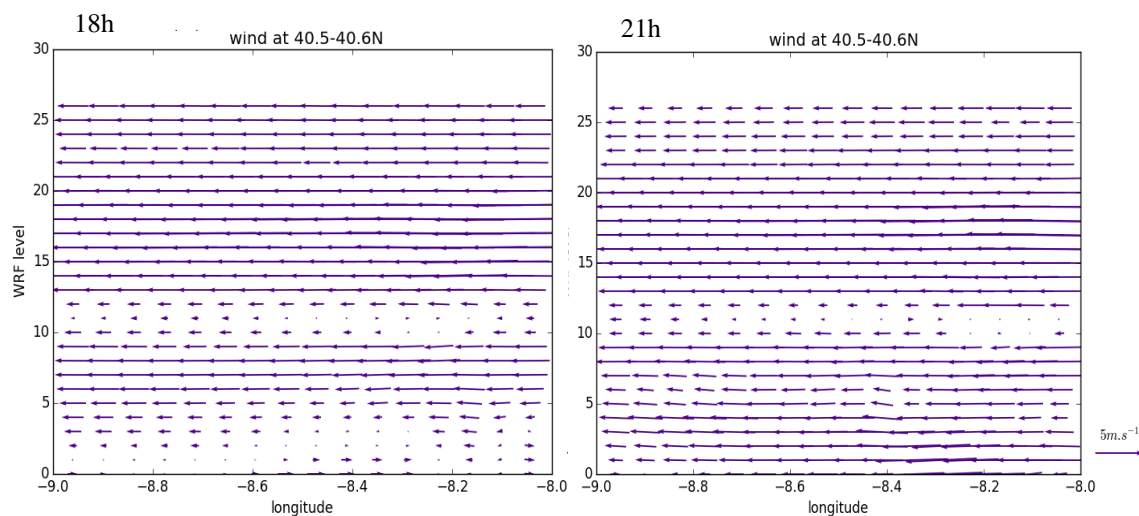
Ao observar os campos de vento às 6 e 9 horas, é visível a intensidade das massas de ar provenientes do interior do país havendo uma diminuição da mesma até ao meio dia. Ao início da tarde, às 15 horas, há uma estagnação dos ventos de E e começa a prevalecer os ventos de W (desenvolvimento da circulação da brisa marítima).

Devido à forte intensidade dos ventos provenientes de W, como se verifica às 18 horas, há a penetração destes no continente alcançando a estação de Coimbra. Estes ventos sugerem uma possível existência das brisas marítimas que continua até às 21 horas, acabando por haver recirculação das massas de ar que atingem a estação de Ílhavo.

### • Campo vertical do vento

De seguida, na Figura 34 apresenta-se o campo vertical do vento verificado no mesmo dia obtido também com o recurso ao modelo WRF.



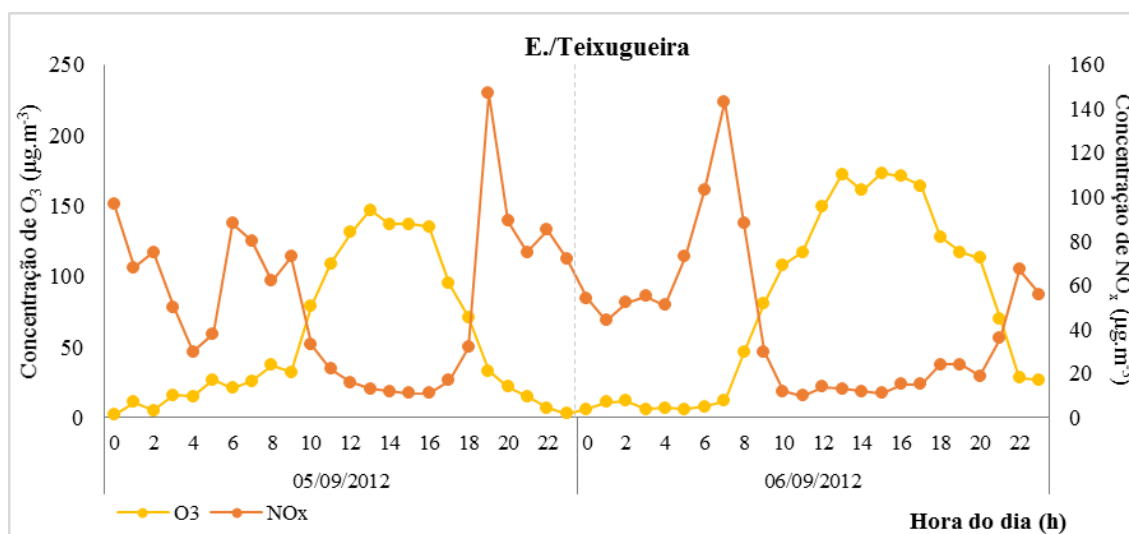


**Figura 34** – Campo vertical do vento obtidos pelo modelo WRF a 6/9/2012.

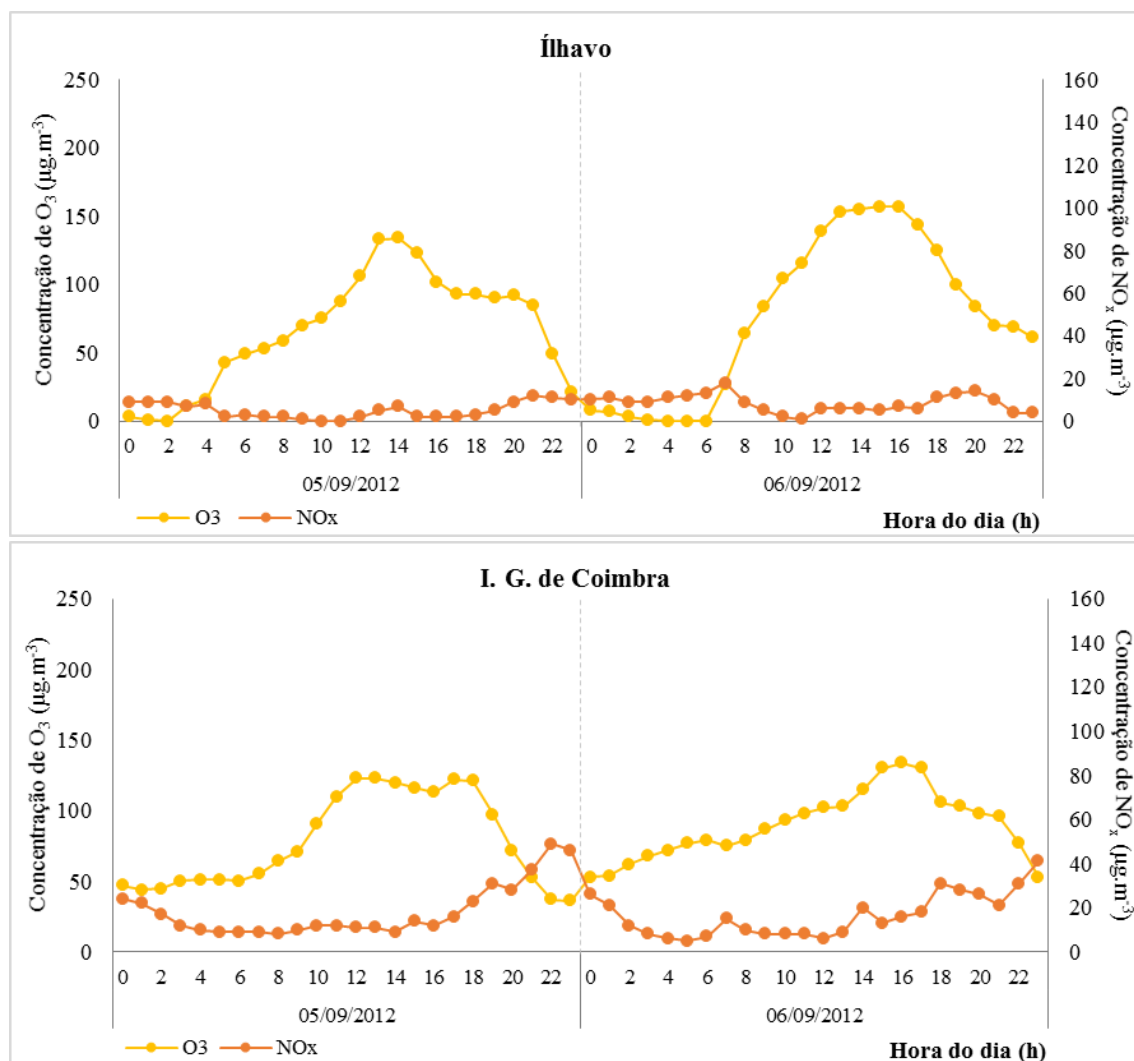
A presença da brisa do mar é visível em baixas altitudes, sendo que entre as 15-18 horas é mais intensa. Para além disso, o seu desenvolvimento é feito ao longo de toda a extensão do domínio de estudo (ou seja alcançando distâncias superiores a 65 km). Após atingir o máximo de intensidade a brisa começa a perder a sua força, diminuindo de intensidade – Figura 34 (18h) – acabando por desaparecer às 21 horas.

- **Concentrações de poluentes medidas**

A Figura 35 apresenta as concentrações dos poluentes atmosféricos O<sub>3</sub> e NO<sub>x</sub> para no dia em que ocorreu o episódio bem como no dia anterior (5/9/2012) para as três estações em estudo.







**Figura 35** – Médias horárias de O<sub>3</sub> e NO<sub>x</sub> nos dias 5/9/2012 e 6/9/2012, por estação de monitorização.

Analisando os níveis de concentração representados na Figura 35 verifica-se, tal como esperado, que a estação industrial é a que apresenta níveis mais elevados de NO<sub>x</sub> nos dois dias. É de salientar que no período noturno, antecedente ao dia do episódio, registou-se concentrações elevadas do poluente primário. As restantes estações apresentam um perfil de NO<sub>x</sub> característico das estações de fundo (baixas concentrações deste poluente).

É de realçar a estação industrial que no período noturno regista as concentrações de NO<sub>x</sub> elevadas, sendo este o possível fator para os níveis de O<sub>3</sub> registados no dia seguinte. Por outro lado, a estação urbana (I. G. de Coimbra) registou valores do poluente fotoquímico superiores a 50 µg.m<sup>-3</sup> durante a noite.

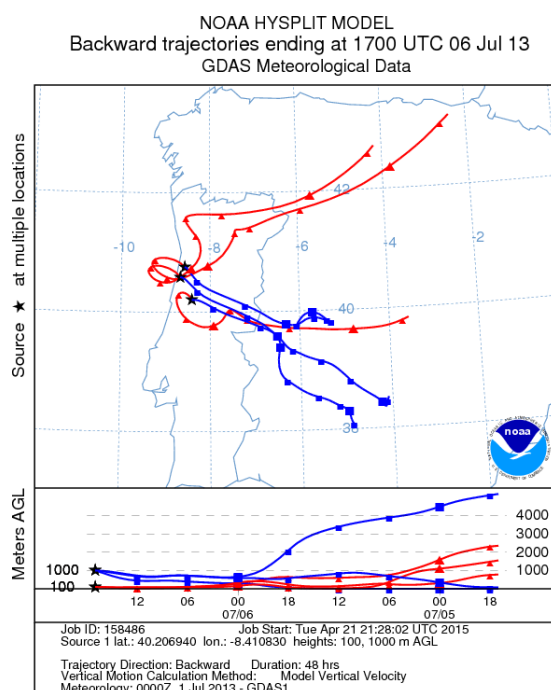
Relativamente aos picos diários de O<sub>3</sub> registados no dia do episódio e no anterior, é de referir que em ambas as estações houve um acréscimo nos níveis destas concentrações de dia para dia.

Relativamente aos níveis máximos de concentração do episódio, registou-se primeiramente na estação de E./Teixugueira às 13 horas ( $173 \mu\text{g.m}^{-3}$ ), seguindo a de Ílhavo às 15 horas ( $157 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) e por último, na do I. G. de Coimbra é registado o pico de  $\text{O}_3$  às 16 horas um máximo de  $134 \mu\text{g.m}^{-3}$ .

## 4.2.2 Episódio 6 julho 2013

### • Retrotrajetórias

A Figura 36 apresenta as retrotrajetórias obtidas que atingem os locais de estudo às 17h para o episódio de  $\text{O}_3$ .



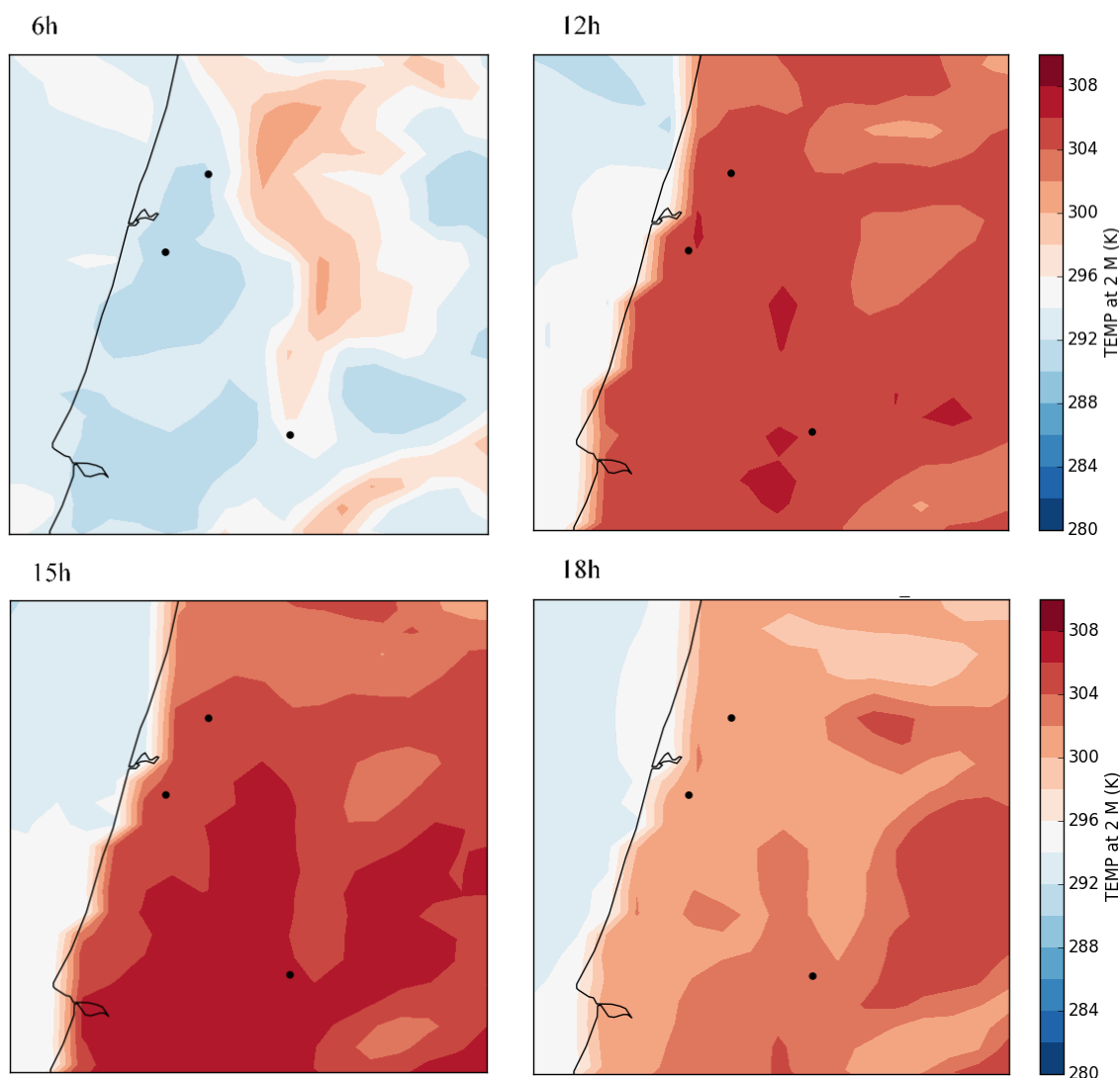
**Figura 36** – Retrotrajetórias das massas de ar que atingem as estações de monitorização às 17 horas do dia 6/7/2013.

Observando a Figura 36, verifica-se que os padrões de circulação não apresentam semelhanças entre si.

Quanto à circulação sinótica, é notória a semelhança de escoamento das massas de ar que atingem os três locais de estudo sendo estas provenientes de SE. Relativamente às retrotrajetórias que atingem as três estações de monitorização à superfície, estas não apresentam semelhança quanto à sua origem e ao padrão de escoamento. As massas de ar que atingem as estações localizadas no distrito de Aveiro provêm de NE e a restante de E.

- **Temperatura a 2 metros**

A Figura 37 apresenta as temperaturas 2 metros para o segundo episódio.



**Figura 37** – Temperatura do ar a 2 metros de altitude simulada com o modelo WRF a 6/7/2013.

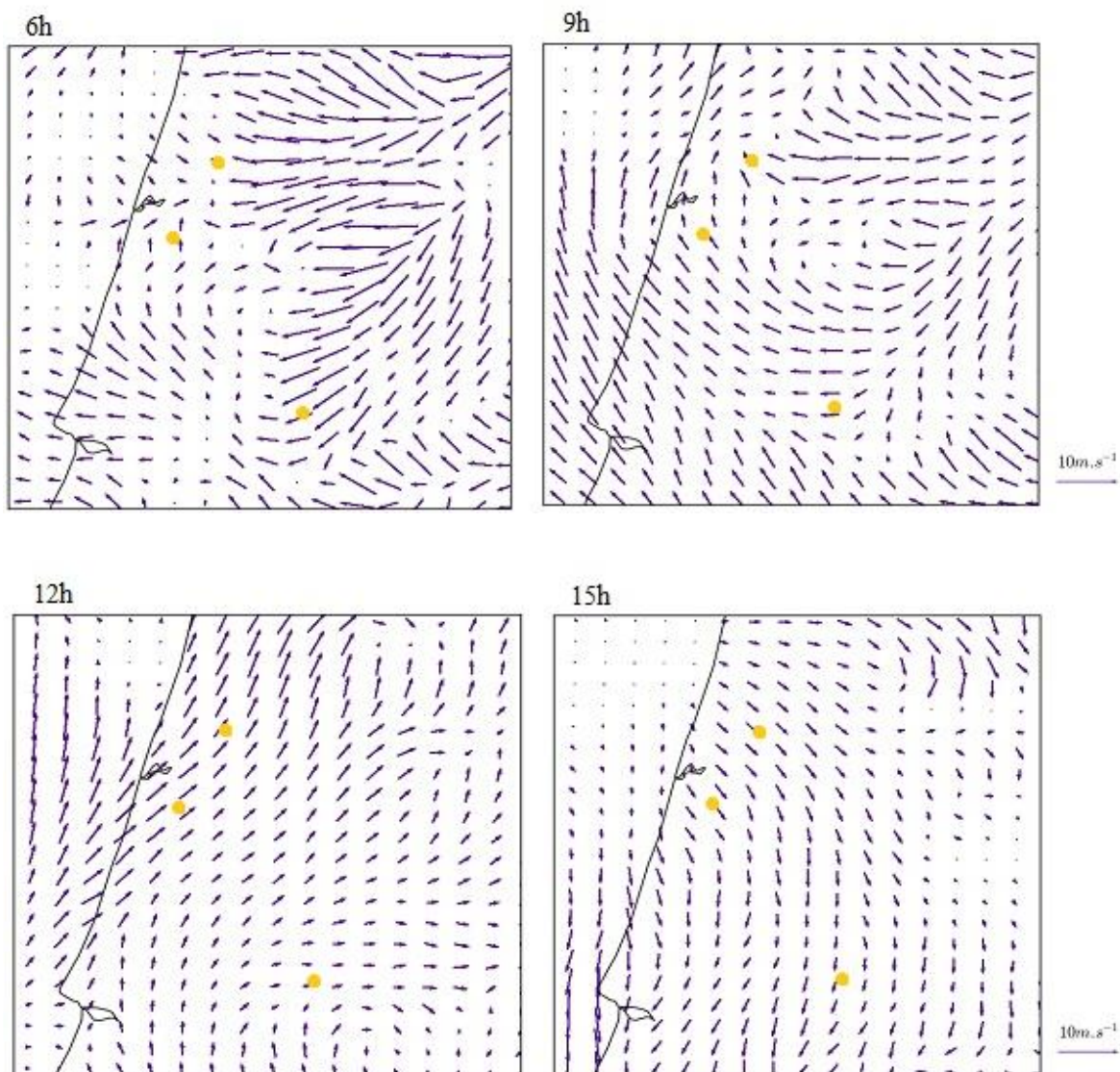
Ao analisar a Figura 37, verifica-se que durante a manhã (entre as 6-12 horas) a temperatura aumenta atingindo o seu máximo diário às 15 horas, diminuindo nas horas seguintes. A essa hora, a área onde se situa a estação do I. G. de Coimbra é a que apresenta a temperatura mais elevada, entre os 33-35°C. A esta hora a diferença de temperatura entre a superfície da terra e do mar também é máxima, sendo de 16°C.

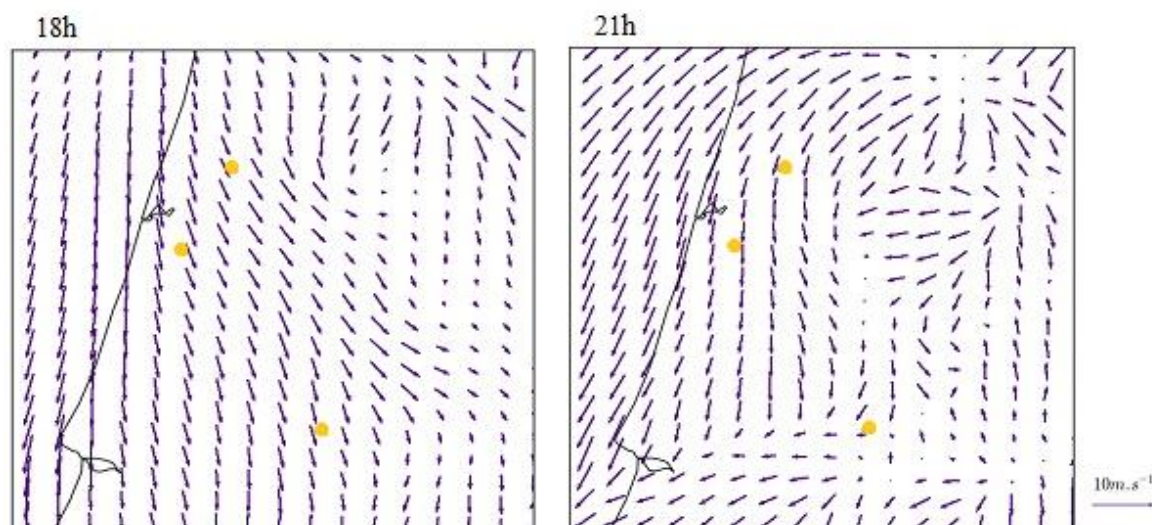
Este é o episódio (dos 3 em análise) que apresenta a temperatura mais elevada.



- **Velocidade e direção do vento a 10 metros**

Na Figura 38 apresentam-se os campos de vento superficiais durante o dia do episódio.





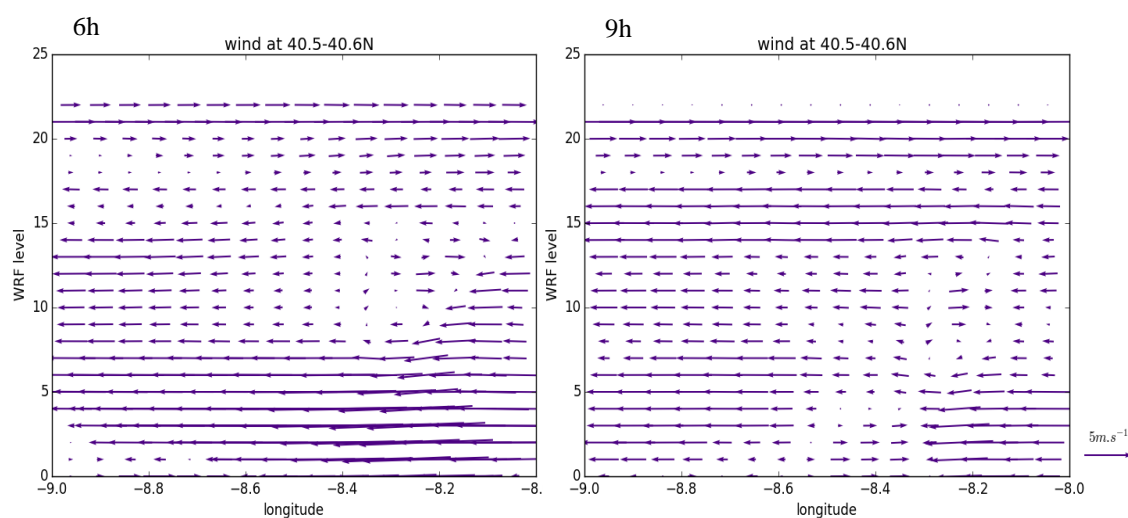
**Figura 38** – Campos de vento a 10 metros de altitude simulados com o modelo WRF a 6/7/2013.

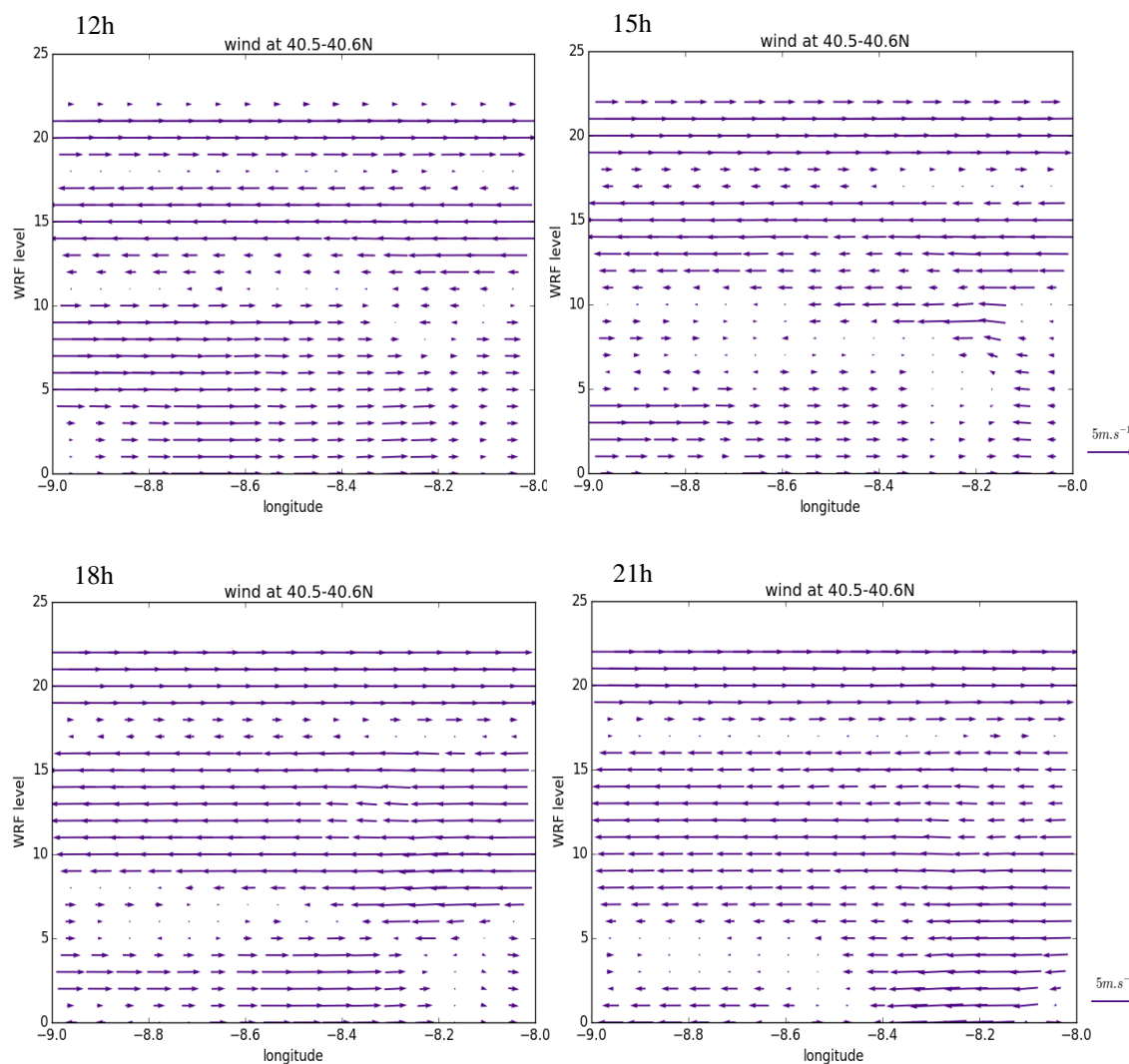
Analisando a Figura 38, verifica-se que ao início da manhã são predominantes ventos de E. Na parte da tarde (a partir das 15 horas) a velocidade do vento aumenta com forçamento de N.

Este episódio não apresenta sinais da presença da brisa marítima, visto que ao longo do dia se desenvolvem circulações de N.

- **Campo vertical do vento**

De igual modo, a partir da Figura 39, que apresenta o campo vertical do vento para o mesmo dia, é possível constatar o mesmo facto.



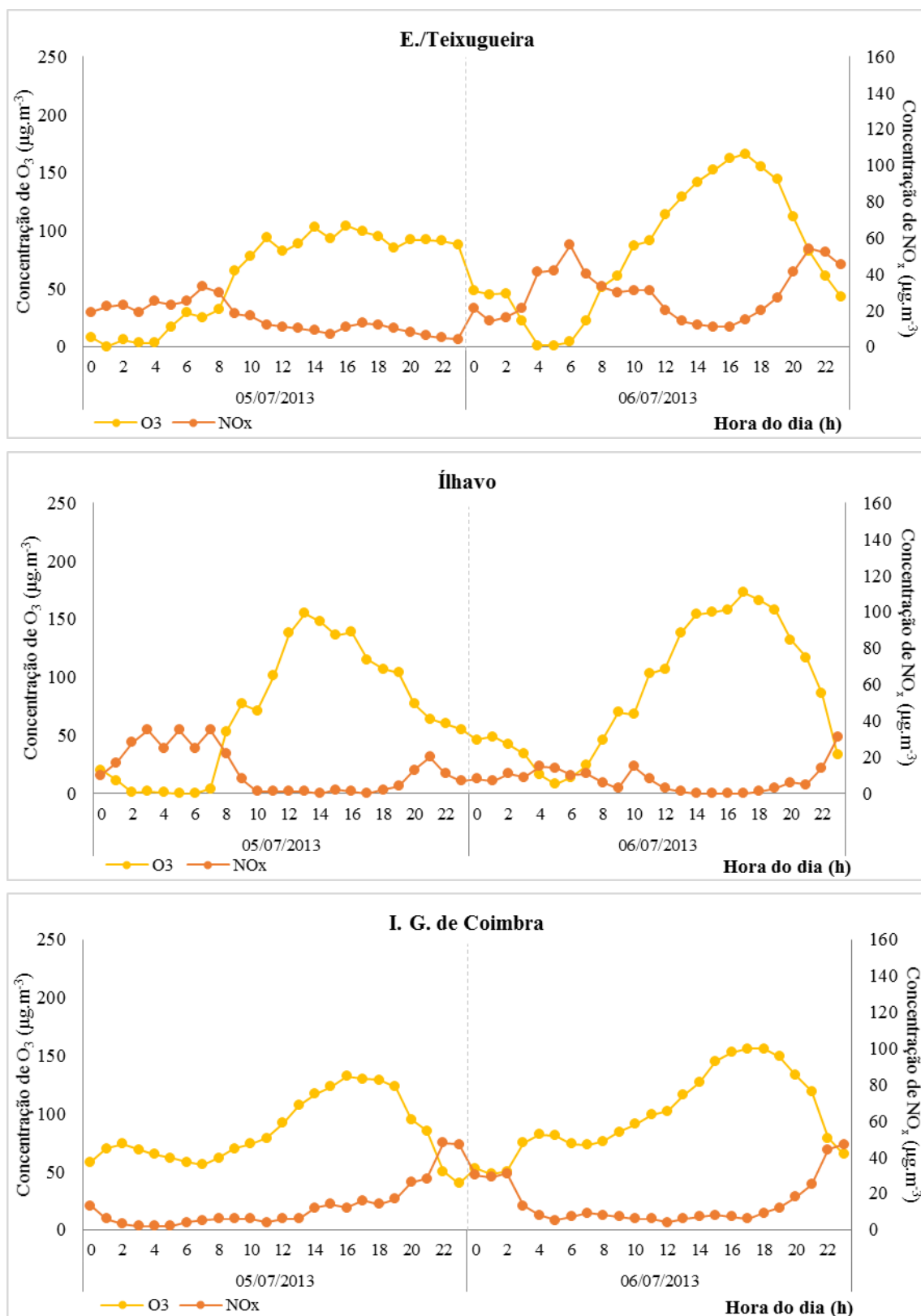


**Figura 39** – Campo vertical do vento obtidos pelo modelo WRF a 6/7/2013.

Observando a Figura 39, não há formação clara de uma célula de convecção vertical típica da circulação da brisa marítima ao longo do dia.

- **Concentrações de poluentes medidas**

A Figura 40 apresenta os valores de concentração de  $O_3$  e  $NO_x$  registadas no dia do episódio e no anterior (5/7/2013).



**Figura 40** – Médias horárias de O<sub>3</sub> e NO<sub>x</sub> nos dias 5/7/2013 e 6/7/2013, por estação de monitorização.

Observando a Figura 40, é na estação industrial que se regista a concentração mais elevada de  $\text{NO}_x$ , tal como se observou no episódio anterior (episódio 1). Quanto às concentrações registadas do poluente precursor nas restantes estações, não há nada a salientar visto que estas são bastante baixas.

Neste episódio verifica-se que na estação urbana são registados valores mínimos de concentração no período noturno (registando valores superiores a  $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ ). Sendo que nas restantes estações os valores deste poluente no mesmo período são próximos de zero.

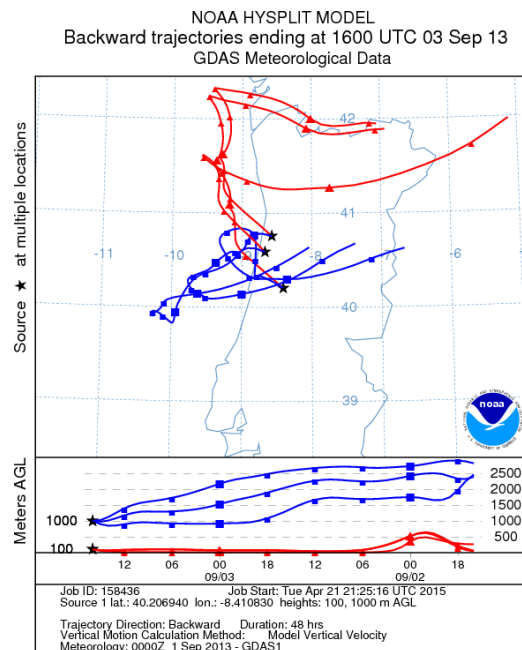
Nas estações suburbanas é notório que quando ocorre uma diminuição de  $\text{NO}_x$  há um aumento das concentrações de  $\text{O}_3$ . Relativamente ao poluente fotoquímico, são registadas as concentrações mais elevadas durante o dia e as mínimas durante o período noturno. O contrário verifica-se com as concentrações de  $\text{NO}_x$  que atingem valores mínimos no período diurno. O perfil diário de concentrações de  $\text{O}_3$  na estação de Coimbra é semelhante de dia para dia, não havendo grandes variações nos valores registados.

Quanto à magnitude dos picos de  $\text{O}_3$  registou-se  $166 \mu\text{g.m}^{-3}$  na estação de E./Teixugueira,  $173 \mu\text{g.m}^{-3}$  na estação de Ílhavo e  $156 \mu\text{g.m}^{-3}$  na estação do I. G. de Coimbra. Neste episódio os máximos de  $\text{O}_3$  são registadas à mesma hora (17h) nas três estações.

### **4.2.3 Episódio 3 setembro 2013**

- **Retrotrajetórias**

A Figura 41 apresenta as retrotrajetórias simuladas com o modelo HYSPLIT para as 16 horas no dia do episódio.



**Figura 41** – Retrotrajetórias das massas de ar que atingem as estações de monitorização às 16 horas do dia /3/9/2012.

Observando a Figura 41, verifica-se que as circulações atmosféricas à superfícies e sinóticas não apresentam o mesmo padrão de escoamento.

Observa-se que 48 horas antes das massas de ar chegarem aos locais de estudo, a maioria destas encontram-se em território nacional e grande parte do seu percurso é realizado no oceano Atlântico.

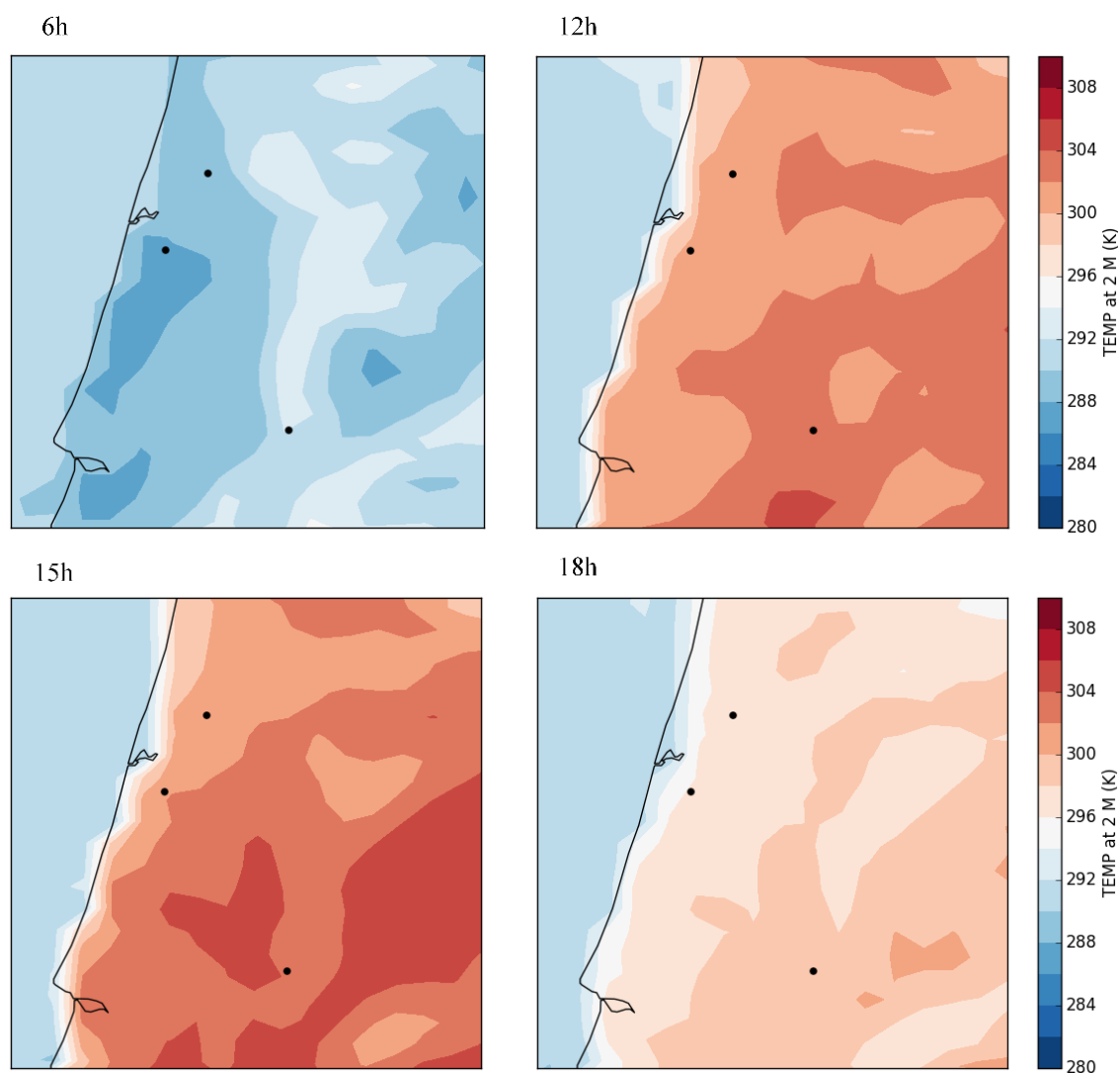
Relativamente às massas de ar que atingem as estações de monitorização a 100 metros de altitude, o padrão de escoamento é semelhante entre as retrotrajetórias, mas a sua origem é diferente. É a massa de ar que atinge a estação do I.G. de Coimbra que apresenta um padrão discordante.

É de referir que a elevadas altitudes as três retrotrajetórias apresentam um padrão de escoamento bastante semelhante. Estas percorrem a zona centro da área de estudo e, posteriormente penetram na zona marítima alcançando uma longa distância. Para além disto, é visível a ocorrência da alteração de direção das massas de ar ao largo do oceano. Tal como acontece à escala sinótica, a massa de ar que atinge a estação de Coimbra à superfície apresenta um percurso diferente das restantes.

- **Temperatura a 2 metros**

Na Figura 42 estão expostos os mapas da temperatura à superfície na região centro.





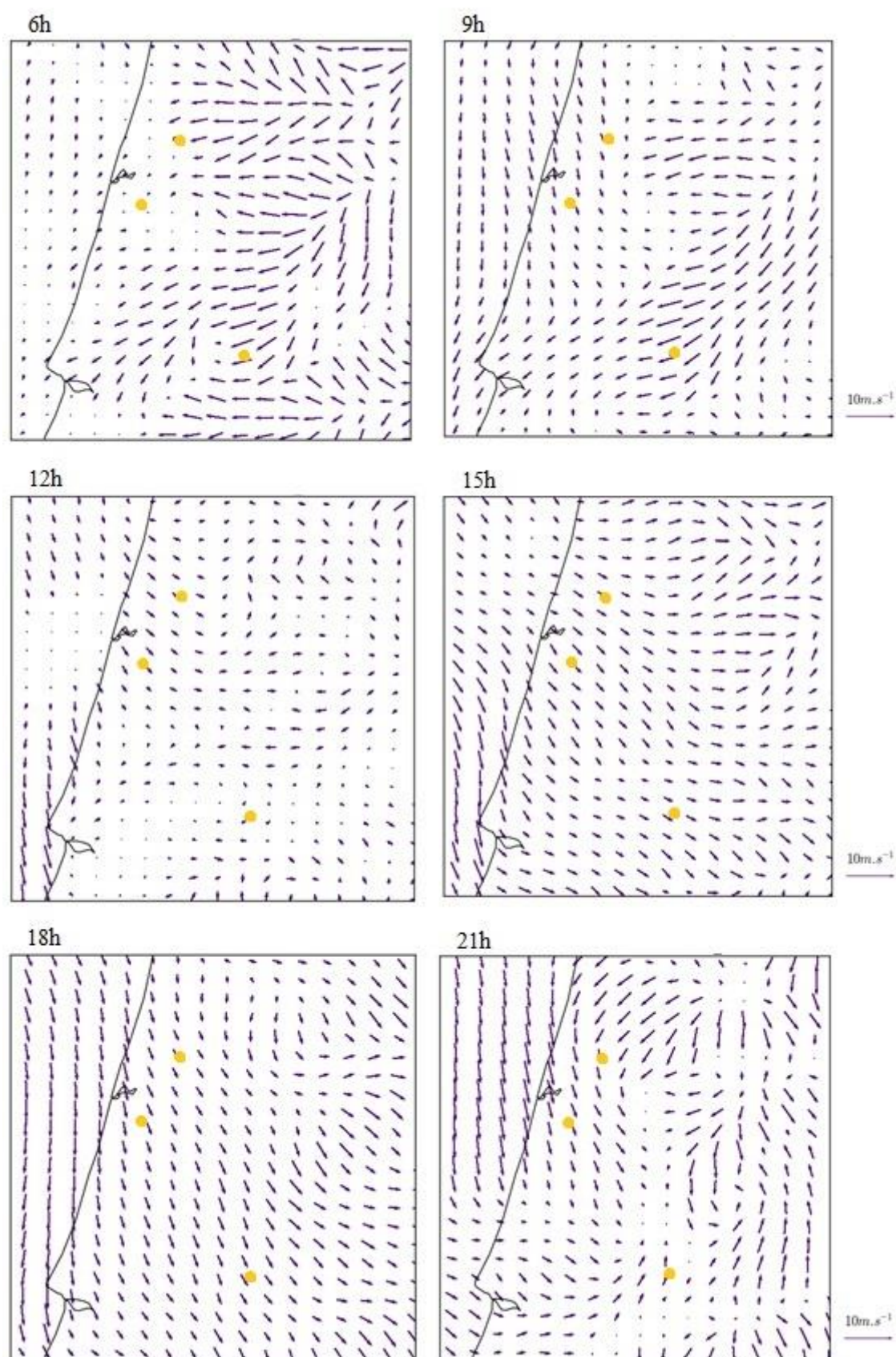
**Figura 42** – Temperatura do ar a 2 metros de altitude simulada com o modelo WRF a 3/9/2013.

Este episódio caracteriza-se por temperaturas geralmente mais baixas comparativamente aos anteriores, apesar do máximo esperado na região de Coimbra ser da ordem dos 31-33°C.

Relativamente à temperatura na zona marítima, é de salientar que esta é constante durante o dia e na sua extensão, sendo que a temperatura mínima pode atingir de 15°C. Deste modo, o gradiente térmico médio entre a temperatura do mar e da superfície terrestre é 12°C.

- **Velocidade e direção do vento a 10 metros**

As Figura 43 apresenta os resultados obtidos para a velocidade e direção do vento a 10 metros para o dia do episódio.



**Figura 43** – Campos de vento a 10 metros de altitude simulados com o modelo WRF a 3/9/2012.

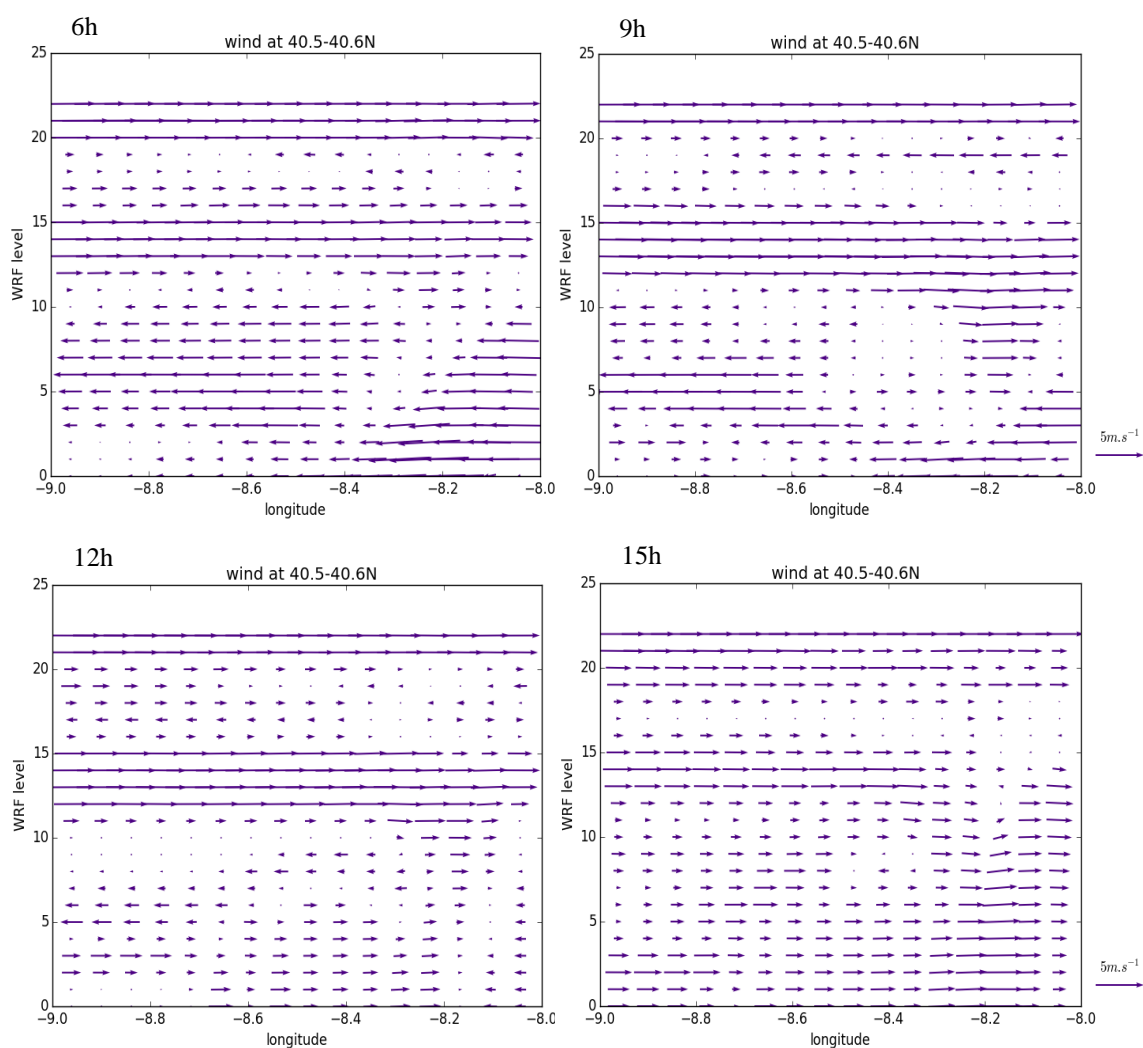


Observando a Figura 43, durante a manhã as massas de ar são provenientes de E e com bastante intensidade. Por volta das 13 horas, é notória a calmaria de ventos, no entanto em algumas zonas, principalmente na zona costeira, o aparecimento de ventos de baixa intensidade vindos de N-NW, acabando por se intensificarem durante a tarde.

Durante a noite há influência de ventos provenientes de W, alcançando a estação de Coimbra às 21h.

- **Campo vertical do vento**

De seguida, apresentam-se os perfis verticais de vento para este dia (Figura 44).



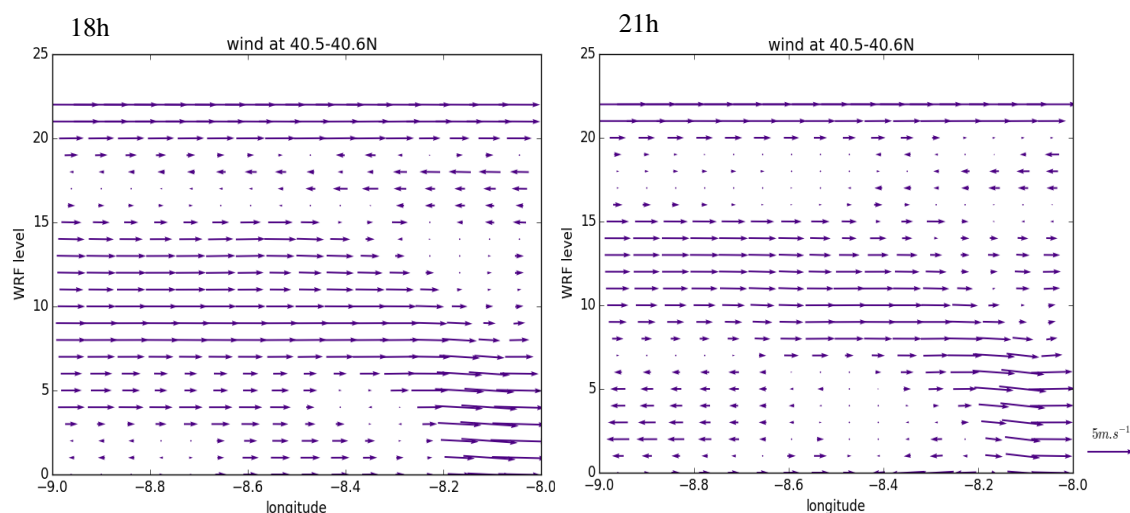
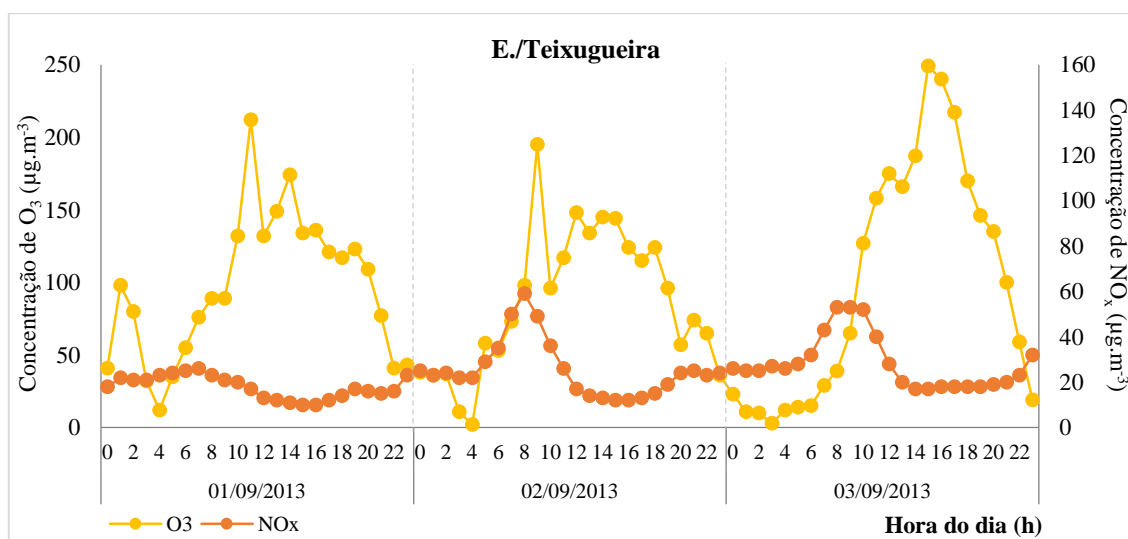


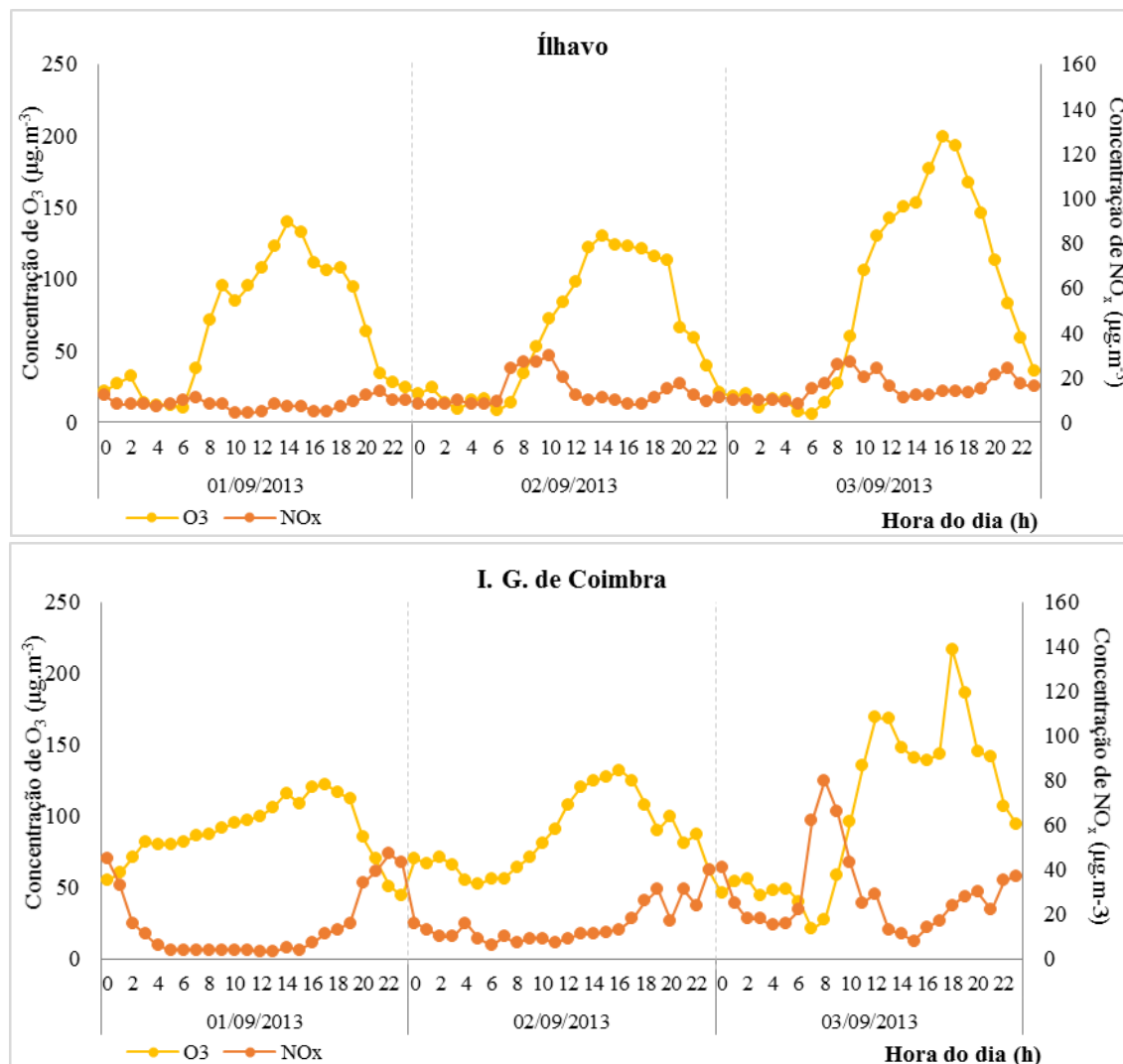
Figura 44 – Campo vertical do vento obtidos pelo modelo WRF a 3/9/2013.

Observando os campos verticais de vento representados na Figura 44, é visível uma eventual (mas não muito evidente) formação da célula convectiva vertical com circulação de W à superfície (entre as 12-15 horas).

### • Concentrações de poluentes medidas

Na Figura 45, observa-se as concentrações dos poluentes registadas no dia do episódio bem como nos dois dias anteriores (1/9/2013 e 2/9/2013). Optou-se por analisar os dois dias anteriores ao dia do episódio 3 devido à grande diferença nos níveis de concentração registados entre este episódio e os anteriores.





**Figura 45** – Médias horárias de  $O_3$  e  $NO_x$  nos dias 1/9/2013, 2/9/2013 e 3/9/2013, por estação de monitorização.

Ao analisar a Figura 45, verifica-se que este episódio é muito distinto dos anteriores, sendo aquele que registou as concentrações de  $O_3$  mais elevadas nas três estações.

Analisando os níveis de concentração de  $O_3$  e de  $NO_x$  na estação urbana de fundo, verifica-se que às 7h é atingido o pico diário de  $NO_x$ . É visível que no dia do episódio o perfil diário do  $O_3$  é bastante diferente dos restantes dias, aproximando-se do perfil verificado nas estações de monitorização suburbanas. Para além disso, antes de se registar o pico diário de  $O_3$ , há um aumento exponencial da concentração deste poluente. Este aumento pode estar relacionado com o pico de  $NO_x$  que se registou às 7 horas da manhã.

Nos três locais de estudo, há um crescendo da produção fotoquímica, sendo este notório pela amplitude do ciclo diário de  $O_3$  ao longo dos três dias. Para além disso, a presença de  $NO_x$  é comum nas três estações, principalmente no dia dos episódios.

Foi na estação de E./Teixugueira que se registou primeiro o pico diário de O<sub>3</sub> às 15 horas, seguindo-se da estação de Ílhavo às 16 horas e, por último, na estação do I. G. de Coimbra às 18 horas. Relativamente às concentrações mais elevadas registadas, na estação industrial foi 249 µg.m<sup>-3</sup>, na estação urbana 217 µg.m<sup>-3</sup> e na estação de Ílhavo 199 µg.m<sup>-3</sup>.

### 4.3 Síntese

Na Tabela 4 são apresentados os principais resultados obtidos da análise realizada a cada episódio.

Após a análise individual das concentrações de O<sub>3</sub> e de NO<sub>x</sub> de cada episódio selecionado, é possível detetar pontos em comum entre eles, tais como:

- É nas estações localizadas em ambientes suburbano que registam as concentrações mais elevadas de O<sub>3</sub>. Também é nestas estações que há mais variações ao longo do dia nas concentrações deste poluente;
- É a estação suburbana industrial que apresenta a concentração mais elevada do poluente precursor de O<sub>3</sub> (NO<sub>x</sub>) ao longo de todo o dia. É um resultado esperado, visto que nas proximidades desta estação situa-se a zona industrial de Estarreja e uma rede viária de grande tráfego.
- A estação urbana, situada em Coimbra e mais distante da costa, é a que apresenta durante a noite valores de concentração do poluente fotoquímico relativamente elevadas (20-60 µg.m<sup>-3</sup>);
- Em todas as estações verifica-se que os picos diários de O<sub>3</sub> são superiores de dia para dia.
- O ciclo de ambos os poluentes segue, de um modo geral, o mesmo padrão nos três episódios estudados. Isto é, sob a presença da radiação solar as concentrações de NO<sub>x</sub> diminuem e as de O<sub>3</sub> aumentam, e vice-versa no período noturno;
- Os picos de O<sub>3</sub> ocorrem sempre no período da tarde (entre as 13-18h), como seria de esperar.

Tabela 4 – Síntese da análise efetuada a cada episódio.

Episódio	Retrotrajetórias	Condições meteorológicas		Concentrações de O <sub>3</sub> e NO <sub>x</sub>		
		Temperatura	Vento	Estação de monitorização	Pico de O <sub>3</sub> em $\mu\text{g.m}^{-3}$ (horas) <sup>(2)</sup>	Ciclo de O <sub>3</sub> /NO <sub>x</sub>
1	- Padrões de circulação (à superfície e sinótica) semelhante; - Circulações à superfície de E e a outra de SE.	- T <sub>máxima</sub> : 33°C; - Gradiente de temperatura <sup>(1)</sup> : 14 °C.	- Durante a manhã prevalecem ventos de E; - Presença da brisa marítima entre as 15-18 h havendo o desenvolvimento da célula de convecção vertical.	E./Teixugueira	137 (14h) <b>173 (13h)</b>	- Concentração máxima de NO <sub>x</sub> na estação industrial; - Ciclo diário de O <sub>3</sub> e NO <sub>x</sub> são de acordo com o esperado; - Durante a madrugada, registam-se níveis de O <sub>3</sub> superiores 54 $\mu\text{g.m}^{-3}$ na estação urbana.
				Ílhavo	134 (14h) <b>157 (15h)</b>	
				I.G. de Coimbra	123 (13h) <b>134 (16h)</b>	
2	- Não há semelhança no padrão de escoamento entre ambas as circulações; - À superfície as massas de ar que atingem a estação de Coimbra provém de E. O mesmo não se verifica nas trajetórias das massas de ar que atingem as restantes estações do estudo.	- T <sub>máxima</sub> : 35°C - Gradiente de temperatura: 16 °C	- Ventos de E durante a manhã; - Ao início da tarde há calmaria dos ventos; - Ventos com forçamento de N durante a tarde, não havendo formação de brisa marítima.	E./Teixugueira	104 (16h) <b>166 (17h)</b>	- Concentração máxima de NO <sub>x</sub> na estação industrial; - Ciclo diário de O <sub>3</sub> e NO <sub>x</sub> são semelhantes em ambos os dias e de acordo com o esperado; - Durante a madrugada, registam-se níveis de O <sub>3</sub> superiores a 53 $\mu\text{g.m}^{-3}$ na estação urbana.
				Ílhavo	155 (13h) <b>173 (17h)</b>	
				I.G. de Coimbra	132 (16h) <b>156 (17h)</b>	
3	- Não há semelhança no padrão de escoamento das circulações atmosféricas sinóticas e à superfície; - A 100m as massas de ar provém do NE e a 1000m de E; - Horas antes de atingirem os 3 locais de estudo, as massas de ar percorrem a zona marítima.	- T <sub>máxima</sub> : 33 °C; - Gradiente de temperatura: 12 °C.	- Durante a manhã prevalecem os ventos de E; - Às 13h, há a calmaria dos ventos; - Ventos de N-NW à tarde; - Recirculação durante a noite atingindo as estações do distrito de Aveiro; - Possível formação de uma célula de convecção vertical.	E./Teixugueira	212 (11h) 195 (9h) <b>249 (15h)</b>	- Concentração máxima de NO <sub>x</sub> na estação urbana; - Ciclo diário de O <sub>3</sub> distinto na estação urbana apenas no dia do episódio (assemelha-se ao perfil de concentrações das estações de Ílhavo e E./Teixugueira); - Ciclo diário de NO <sub>x</sub> de acordo com o esperado, nos três dias analisados.
				Ílhavo	133 (15h) 130 (14h) <b>217 (16h)</b>	
				I.G. de Coimbra	122 (17h) 132 (16h) <b>199 (18h)</b>	

<sup>(1)</sup> Diferença de temperatura entre a superfície terrestre e o mar. <sup>(2)</sup> As concentrações a negrito correspondem ao pico de O<sub>3</sub> no dia do episódio e os restantes aos dias anteriores analisados.

## 5 Conclusão

O objetivo deste trabalho consistiu em avaliar a influência das condições meteorológicas nas concentrações de  $O_3$  na região centro litoral de Portugal Continental, mais precisamente entre o concelho de Estarreja e de Coimbra. Em particular, pretendia-se analisar se as brisas marítimas tinham influência (ou não) nos episódios de  $O_3$  registados nas estações de monitorização localizadas nesta zona.

Para esta análise selecionaram-se três estações de monitorização situadas na região em estudo, sendo estas: Estarreja/Teixugueira, Ílhavo e Instituto Geofísico de Coimbra, de modo a recolher as concentrações medidas no período de 2003 a 2013. A partir dos dados recolhidos, foi possível caracterizar a QA relativamente ao poluente  $O_3$  nestes locais, de acordo com o apresentado no DL n.º 102/2010, e selecionar os episódios ocorridos tendo em conta os critérios de seleção estabelecidos. Posteriormente, procedeu-se à análise detalhada de cada episódio relativamente às condições meteorológicas, às retrotrajetórias e às concentrações de  $O_3$  e  $NO_x$  registadas no dia do episódio e nos anteriores.

No período de 2003 a 2013, salienta-se os anos de 2005 e 2006 quanto ao número de ultrapassagens ao VA ( $>120 \mu g.m^{-3}$ ) a ao LI ( $>180 \mu g.m^{-3}$ ) respetivamente. Em relação às estações de monitorização, de salientar que a estação de E./Teixugueira (estação industrial) é que regista o maior número de ultrapassagens ao LI (45%), seguida da estação de Ílhavo (38%) e, por último, a estação do I. G. de Coimbra (17%). Por outro lado, foi entre maio e outubro que se verificaram as excedências ao mesmo limiar, sendo o mês de agosto o mais crítico, com 65% das excedências. O VA, que se refere aos valores máximos das médias de 8h, foi ultrapassado mais de 25 vezes por ano civil, nas três estações de monitorização, em 2005.

Os episódios de O<sub>3</sub> foram selecionados de acordo com os seguintes critérios: excedência ao VA de preferência nas três estações de monitorização em simultâneo, ultrapassagem ao valor horário definido de 130 µg.m<sup>-3</sup> nas três estações em simultâneo e acessibilidade de dados meteorológicos modelados, com recurso ao modelo WRF, a partir de 2011. Após da aplicação desta metodologia foram escolhidos os episódios com picos de O<sub>3</sub> a:

- 6/9/2012;
- 6/7/2013;
- 3/9/2013.

Seguiu-se a análise permonorizada de cada episódio: simularam-se as retrotrajetórias das massas de ar 48 horas antes de atingirem as estações de monitorização, com recurso ao modelo HYSPLIT; seguidamente, analisaram-se os resultados obtidos através do modelo WRF dos seguintes parâmetros meteorológicos: temperatura a 2 metros da superfície terrestre, a velocidade e a direção do vento a 10 metros da mesma e o campo vertical do vento para os diferentes dias do episódio; por último, analisaram-se os valores de concentração de O<sub>3</sub> e NO<sub>x</sub> medidos nos três estações no dia do episódio bem como 1 ou 2 dias anteriores. Estes valores de concentração são valores horários e foram obtidos através da base de dados da QualAr.

No primeiro episódio (6/9/2012), ao contrário dos restantes, é visível um padrão semelhante de escoamento da circulação sinótica (dominante de SE) e à superfície (origem de E), sendo o único episódio em que é clara a presença da brisa marítima. Esta tem o seu desenvolvimento máximo entre as 15-18h chegando a atingir a estação de Coimbra. As concentrações máximas diárias de O<sub>3</sub> foram verificadas primeiramente em E./Teixugueira, de seguida em Ílhavo e, por fim no I. G. de Coimbra com um intervalo 2h e 1h entre as estações respetivamente. O valor máximo foi diminuindo de estação para estação ao longo da tarde, com uma diferença de 39 µg.m<sup>-3</sup> no sentido N-S. Os ciclos diários de O<sub>3</sub> e NO<sub>x</sub> apresentam um perfil de acordo com o esperado e durante a madrugada na estação urbana são registados valores de O<sub>3</sub> relativamente elevados (superiores a 50 µg.m<sup>-3</sup>). Em todas as estações é notório que o pico de O<sub>3</sub> vai aumentando diáriamente. É de salientar que é o episódio que regista as concentrações de O<sub>3</sub> mais baixas.

No episódio 2 (6/7/2013) atinge-se a temperatura superficial mais elevada dos três episódios em análise, contudo não apresenta as concentrações de O<sub>3</sub> mais elevadas. Ao observar os campos de vento não há registo de ventos de W nem a presença de brisa marítima havendo um forçamento de ventos de N durante a tarde a 10 metros de altitude (campos horizontais). O pico máximo de O<sub>3</sub> é registado na estação de Ílhavo e os máximos ocorrem nas três estações praticamente à mesma hora do dia. É de salientar que durante o período noturno as concentrações do poluente fotoquímico são

superiores a  $50 \mu\text{g.m}^{-3}$  e o facto da concentração máxima diária deste poluente aumentarem de dia para dia nos três locais de estudo.

Relativamente ao terceiro episódio (3/9/2013), este apresenta as concentrações máximas de  $\text{O}_3$  mais elevadas das três estações com valores superiores a  $198 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Contudo, ao observar a temperatura do ar neste dia verifica-se que é o dia com as temperaturas mais baixas, comparando com os restantes dias analisados (entre  $27\text{-}33^\circ\text{C}$  – dependendo da localidade). Analisando os campos de vento é visível a predominância de ventos N-NW sendo possível, apesar de não ser muito evidente, a formação de uma célula convectiva vertical típica da circulação da brisa. As retrotrajetória não apresentam padrões de circulação semelhantes, visto que as de circulação sinótica proveêm de E e as de superfície de NE. Quanto às concentrações de  $\text{O}_3$  e  $\text{NO}_x$ , estas apresentam um comportamento muito semelhante ao episódio do ano 2012, em que as concentração de  $\text{O}_3$  são mais elevada na estação E./Teixugueira, seguindo a de Ílhavo e, por último a do I. G. de Coimbra (esta sequência de locais também representa a ordem temporal em que foram registadas as concentrações máximas, sendo que ocorreram com um intervalo de tempo de 1h e 2h entre cada estação). Neste episódio, o pico de  $\text{O}_3$  nos dias anteriores não aumenta diariamente, sendo o pico de  $\text{O}_3$  deste episódio ser bastante mais elevado que os restantes.

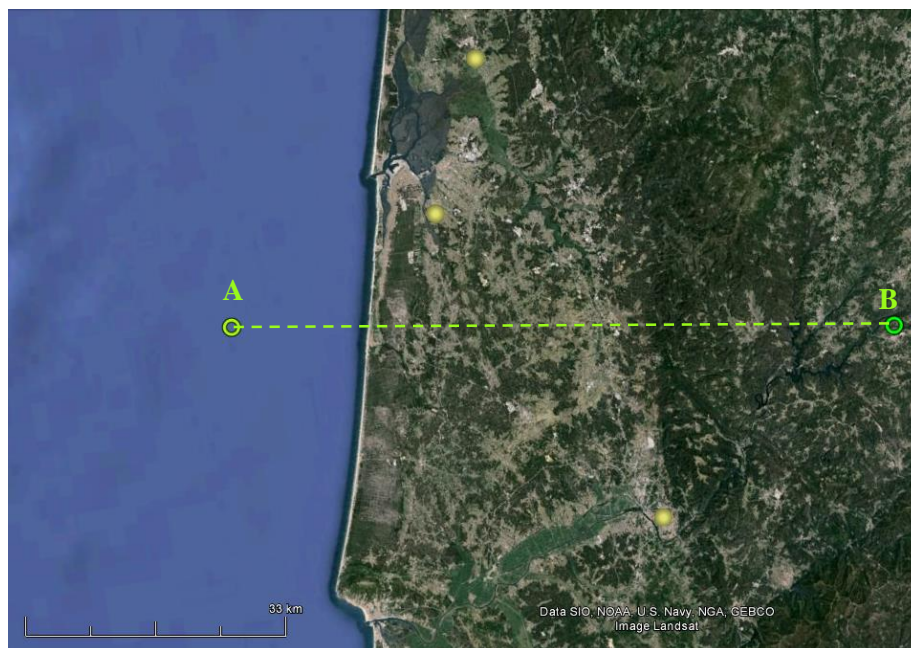
Ao estudar estes três episódios detetam-se pontos em comum: é nas estações suburbanas que se registam concentrações mais elevadas de  $\text{O}_3$ ; é na estação urbana que se verifica níveis mínimos de  $\text{O}_3$  relativamente mais elevados; é na estação industrial que se regista as concentrações de  $\text{NO}_x$  mais elevadas; finalmente, as concentrações máximas diárias de  $\text{O}_3$  verificam-se sempre no período da tarde (entre as 13-18h).

Relativamente à investigação e caracterização dos três episódios concluiu-se que a sua origem (explicação) é distinta, tendo a circulação da brisa marítima um papel evidente num dos episódios (episódio 1), provável no terceiro e inexistente no segundo.

Este trabalho vem assim ajudar na compreensão da formação de  $\text{O}_3$  nesta zona central de Portugal Continental, onde a presença da brisa marítima é importante mas aparentemente não é determinante nos três episódios selecionados.

Posteriormente ao trabalho efetuado recomenda-se a análise da estrutura vertical da atmosfera noutros transetos, como o exemplo apresentado na Figura 46 de modo a analisar o desenvolvimento da brisa marítima (desenvolvimento de W-E). Um outro exemplo, é um transeto que atravesse o concelho de Coimbra visto que com a análise dos campos horizontais de vento verifica-se prevalência de ventos de NW e W no período da tarde sugerindo a presença de brisa marítima.





**Figura 46** – Transeto recomendado para trabalhos futuros.

Para além do estudo de um outro transeto, também seria interessante realizar um simulação que permita analisar a contribuição relativa de cada tipo de fonte de emissão nas concentrações registadas, de modo a detetar qual a contribuição da brisa nestas concentrações.

## Referências Bibliográficas

Amann, M., FMedSci, R.A., Ashmore, M., Cox, P., Depledge, M., Derwent, D., Grennfelt, P., Hewitt, N., Hov, O., Jenkin, M., Kelly, F., Liss, P., Pilling, M., Pyle, J., Slingo, J., Stevenson, D. (2008). Ground-level ozone in the 21st century : future trends , impacts and policy implications Science Policy. The Royal Society. Report 15/2008. Outubro. London. Disponível em: [http://www.accent-network.org/accent\\_documents/ozone%20report%20web%20pdf%20final.pdf](http://www.accent-network.org/accent_documents/ozone%20report%20web%20pdf%20final.pdf).

APA – Agência Portuguesa do Ambiente (2011). Avaliação dos Níveis de Ozono no Ar Ambiente em Portugal – Verão 2010. Amadora. Disponível em: [http://www.apambiente.pt/\\_zdata/DAR/Relatorio\\_Ozono\\_2010.pdf](http://www.apambiente.pt/_zdata/DAR/Relatorio_Ozono_2010.pdf).

APA – Agência Portuguesa do Ambiente (2014). Relatório do Estado do Ambiente – REA 2014 Portugal. Disponível em: [http://www.apambiente.pt/\\_zdata/DESTAQUES/2014/REA2014\\_RevisaoFinal.pdf](http://www.apambiente.pt/_zdata/DESTAQUES/2014/REA2014_RevisaoFinal.pdf).

Barros, N. (1999). Poluição atmosférica por foto-oxidantes: ozono troposférico na região de Lisboa. Universidade de Aveiro. Departamento de Ambiente e Ordenamento.

Bouchlaghem, K., Mansour, F.B., Elouragini, S. (2007). Impact of a sea breeze event on air pollution at the Eastern Tunisian Coast. Atmospheric Research. 86(2), pp. 162-172.

Carvalho, A., Monteiro, A., Ribeiro, I., Tchepel, O., Miranda, A.I., Borrego, C., Saavedra, S., Souto, J. A., Casares, J. J. (2010). High ozone levels in the northeast of Portugal: Analysis and characterization. Atmospheric Environment. 44(8), pp. 1020-1031.

Cheng, W. (2002). Ozone distribution in coastal central Taiwan under sea-breeze conditions. Atmospheric Environment, 36(21), pp. 3445–3459.

Cheng, F., Jian, S., Yang, Z., Yen, M., Tsuang, B. (2015). Influence of regional climate change on meteorological characteristics and their subsequent effect on ozone dispersion in Taiwan. Atmospheric Environment. 103(300), pp. 66-81.

Comrie, A.C., Yarnal, B. (1992). Relationship between synoptic-scale atmospheric circulation and ozone concentrations in metropolitan Pittsburgh, Pennsylvania. Atmospheric Environment. 26(3), pp. 301-312.

Connan, O., Smith, K., Organo, C., Solier, L., Maro, D., Hébert, D. (2013). Comparison of RIMPUFF, HYSPLIT, ADMS atmospheric dispersion model outputs, using emergency response procedures, with <sup>85</sup>Kr measurements made in the vicinity of nuclear reprocessing plant. Journal of Environmental Radioactivity. 124, pp. 266-277.

Correia, A. (2006). Simulação do ozono no ar ambiente no Nordeste Transmontano. Universidade de Aveiro. Departamento de Ambiente e Ordenamento.

DataCentro: plataforma informática do sistema de monitorização e avaliação da situação da região Centro (2015). Disponível em: <http://datacentro.ccdrc.pt/Viewer.aspx>. [Acedido a 15/4/2015]

Davis, R.E., Normile, C.P., Sitka, L., Hondula, D.M., Knight, D.B., Gawtry, S.P., Stenger, P.J. (2010). A comparison of trajectory and air mass approaches to examine ozone variability. *Atmospheric Environment*. 44(1), pp. 64-74.

Decreto-Lei n.º 102/2010, de 23 de setembro. Diário da República n.º 186, Série I. Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território.

Ding, A., Wang, T., Zhao, M., Wang, T., Li, Z. (2004). Simulation of sea-land breezes and a discussion of their implications on the transport of air pollution during a multi-day ozone episode in the Pearl River Delta of China. *Atmospheric Environment*. 38(39), pp. 6737-6750.

Draxler, R.R., Hess, G.D. (2014). Description of the HYSPLIT\_4 modeling system. NOAA Air Resources Laboratory. Silver Spring, Maryland.

EEA – Environment European Agency (2013a). Air pollution by ozone across Europe during summer 2012 - Overview of exceedances of EC ozone threshold values for April-September 2012. EEA Technical report No 3/2013. Copenhagen.

EEA – Environment European Agency (2013b). Air quality in Europe – 2013 report. EEA Report No 9/2013. Copenhagen. Disponível em: <http://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2013>.

EEA – Environment European Agency (2014a). Air quality in Europe – 2014 report. EEA Report No 5/2014. Copenhagen. Disponível em: <http://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2014>.

EEA – Environment European Agency (2014b). Emission of ozone precursors (CSI 002/APE 008). Disponível em: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/emissions-of-ozone-precursors-version-2/assessment-4>. [Acedido a 2/6/2015]

Evtyugina, M.G. (2004). Poluição fotoquímica na costa portuguesa. Universidade de Aveiro. Departamento de Ambiente e Ordenamento.

Evtyugina, M.G., Nunes, T., Pio, C., Costa, C.S. (2006). Photochemical pollution under sea breeze conditions, during summer, at the Portuguese West Coast. *Atmospheric Environment*. 40(33), pp. 6277-6293.

Evtyugina, M.G., Pio, C., Nunes, T., Pinho, P.G., Costa, C.S. (2007). Photochemical ozone formation at Portugal West Coast under sea breeze conditions as assessed by master chemical mechanism model. *Atmospheric Environment*. 41(10), pp. 2171-2182.

Gomes, J. (2001). Poluição Atmosférica - Um Manual Universitário (1ª Edição). Publindústria. Porto.

Gonçalves, F. (2013). Avaliação do ozono troposférico em Portugal - Análise Integradora. Universidade de Aveiro. Departamento de Ambiente e Ordenamento.

INE – Instituto Nacional de Estatística (2015). Publicações – Estatísticas do Ambiente (2013).

Disponível em:

[https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine\\_publicacoes&PUBLICACOESpub\\_boui=210756708&PUBLICACOESmodo=2](https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_publicacoes&PUBLICACOESpub_boui=210756708&PUBLICACOESmodo=2). [Acedido a 22/6/2015].

IPMA – Instituto Português do Mar e da Atmosfera (2015). Clima – Boletins Climatológicos de 2003 a 2013. Disponível em:

<http://www.ipma.pt/pt/publicacoes/boletins.jsp?cmbDep=cli&cmbTema=pcl&idDep=cli&idTema=pcl&curAno=-1>. [Acedido a abril/2015]

Kulkarni, P.S., Bortoli, D., Salgado, R., Antón, M., Costa, M.J., Silva, A. M. (2011). Tropospheric ozone variability over the Iberian Peninsula. *Atmospheric Environment*. 45(1), pp. 174-182.

Leeuw, F.A.A.M. (2000). Trends in ground level ozone concentrations in the European Union. *Environmental Science & Policy*. 3(4), pp. 189-199.

Lefohn, A.S., Wernli, H., Shadwick, D., Limbach, S., Oltmans, S.J., Shapiro, M. (2011). The importance of stratospheric-tropospheric transport in affecting surface ozone concentrations in the western and northern tier of the United States. *Atmospheric Environment*. 45(28), pp. 4845-4857.

Liu, K.Y., Wang, Z., Hsiao, L. (2002). A modeling of the sea breeze and its impacts on ozone distribution in northern Taiwan. *Environmental Modelling and Software*. 17(1), pp. 21-27.

Logan, J.A. (1985). Tropospheric ozone: Seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence. *Journal of Geophysical Research*. 90(D6), pp. 10463-10482.

Lopes, D. (1998). Influência das brisas marítimas na química da poluição atmosférica, nas zonas costeiras. Universidade de Aveiro.

Mayer, H. (1999). Air pollution in cities. *Atmospheric Environment*. 33 (24-25), pp. 4029-4037.

Miller, S.T.K., Keim, B.D., Talbot R.W., Mao, H. (2003) Sea breeze: Structure, forecasting, and impacts. *Reviews of Geophysics*. 41 (3).

Miranda, A.I., Borrego, C., Monteiro, A., Tchepel, O., Ribeiro, I., Monteiro, A.C., Fernandes, A.P. (2012). Avaliação e previsão da qualidade do ar em Portugal. Universidade de Aveiro. Departamento de Ambiente e Ordenamento.

Monteiro, A. (2003). Poluição atmosférica na região de Aveiro: modelação de mesoscala e sua validação. Universidade de Aveiro. Departamento de Ambiente e Ordenamento.

Monteiro, A., Miranda, A.I., Borrego, C., Vautard, R. (2007). Air quality assessment for Portugal. *Science of the Total Environment*. 373(1), pp. 22-31.

Monteiro, A., Carvalho, A., Ribeiro, I., Scotto, M., Barbosa, S., Alonso, A., Baldasano, J.M., Pay, M.T., Miranda, A.I., Borrego, C. (2012a). Trends in ozone concentrations in the Iberian Peninsula by quantile regression and clustering. *Atmospheric Environment*. 56, pp. 184-193.

Monteiro, A., Strunk, A., Carvalho, A., Tchepel, O., Miranda, A.I., Borrego, C., Saavedra, S., Rodríguez, A., Souto, J., Casares, J., Friese, E., Elbern, H. (2012b). Investigating a high ozone episode in a rural mountain site. *Environmental pollution*. 162, pp. 176-189.

Prior, V. (2006). *Estrutura Termomecânica Da Baixa Troposfera Associada ao Regime de Brisas em Portugal*. Universidade de Aveiro. Departamento de Física.

QualAr - Base de Dados Online sobre a Qualidade do Ar (2014/2015). Disponível em: <http://qualar.apambiente.pt>.

Ryu, Y.H., Baik, J.J., Lee, S.H. (2013). Effects of anthropogenic heat on ozone air quality in a megacity. *Atmospheric Environment*. 80, pp. 20-30.

Saavedra, S., Rodríguez, A., Taboada, J.J., Souto, J.A., Casares, J.J. (2012). Synoptic patterns and air mass transport during ozone episodes in northwestern Iberia. *Science of the Total Environment*. 441, pp. 97-110.

Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (2006). *ATMOSPHERIC From Air Pollution to Climate Change – Second Edition*. John Wiley & Sons.

Silva, C. (2008). *Ozono no Nordeste Transmontano: problema local ou regional*. Universidade de Aveiro. Departamento de Ambiente e Ordenamento.

WHO - World Health Organization (2015). Chronic respiratory diseases. Disponível em: <http://www.euro.who.int/en/health-topics/noncommunicable-diseases/chronic-respiratory-diseases/data-and-statistics>. [Acedido a 21/5/2015]



## **Anexos**

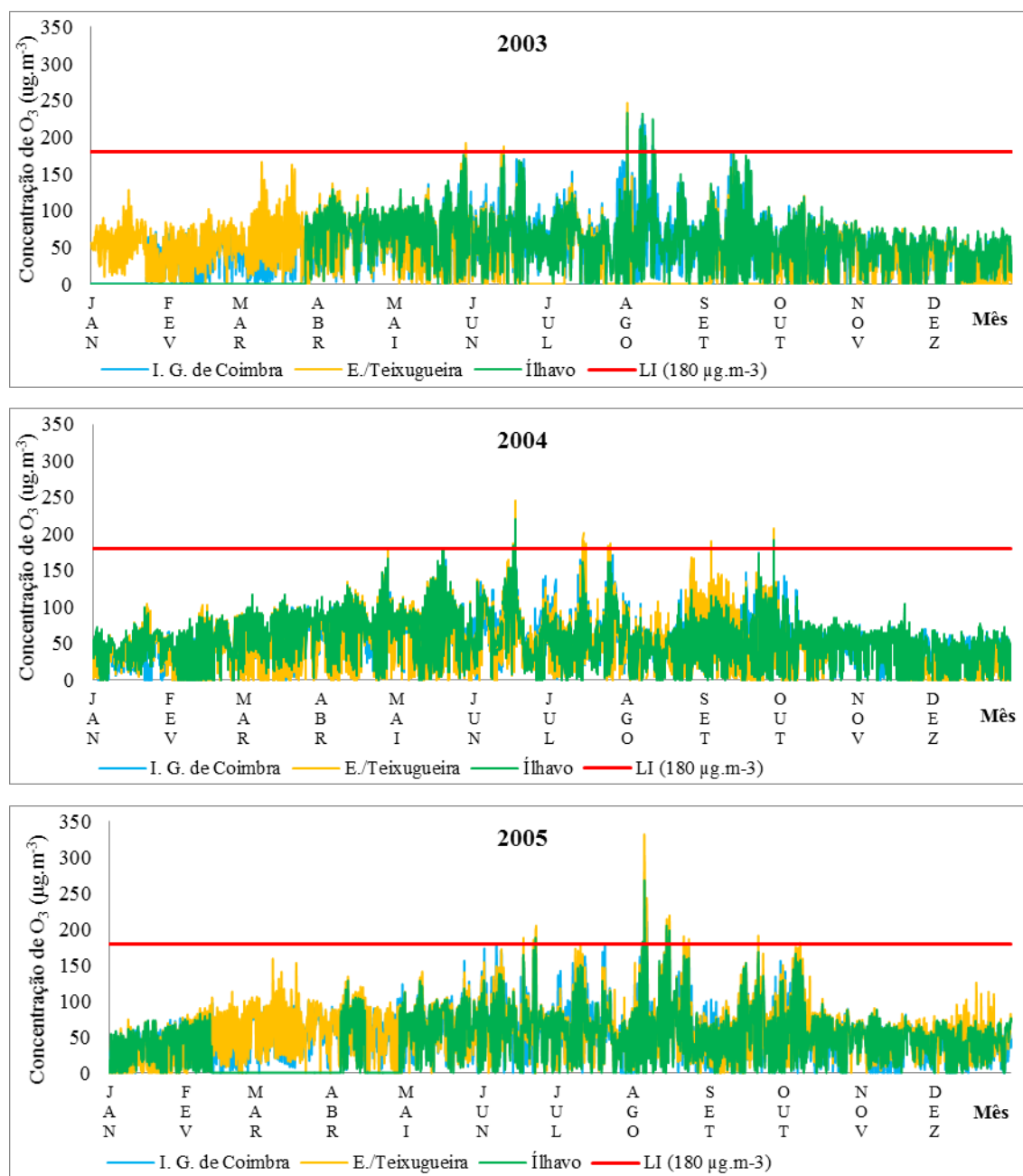
**Anexo I** – Valores horários de concentrações de O<sub>3</sub> no período de 2003 a 2013 nas três estações de monitorização

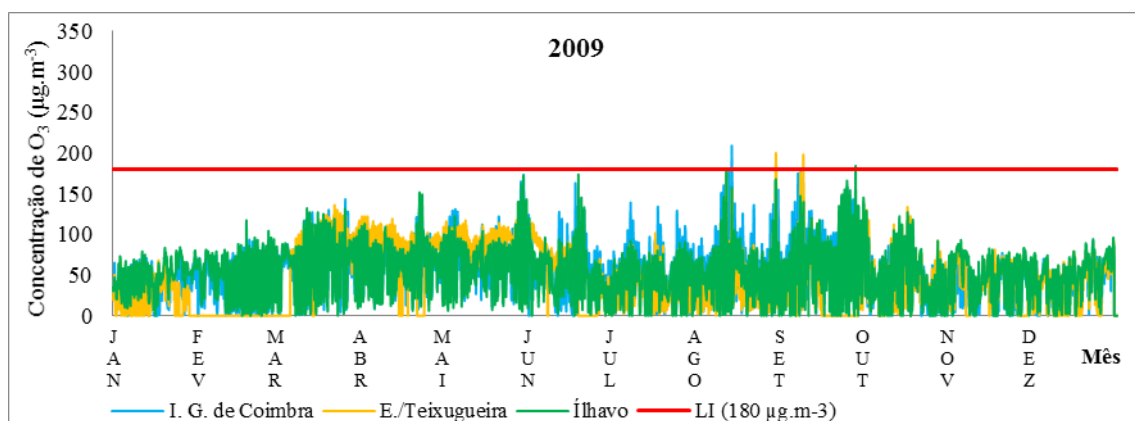
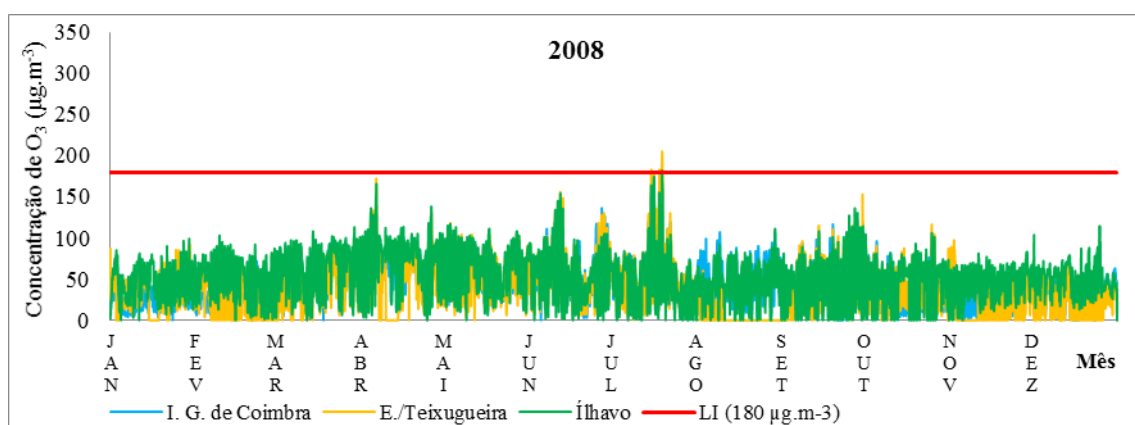
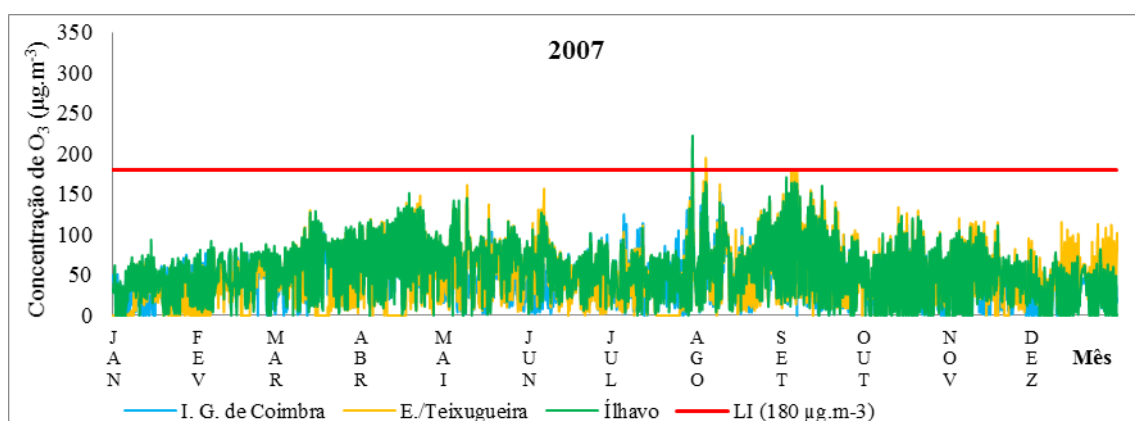
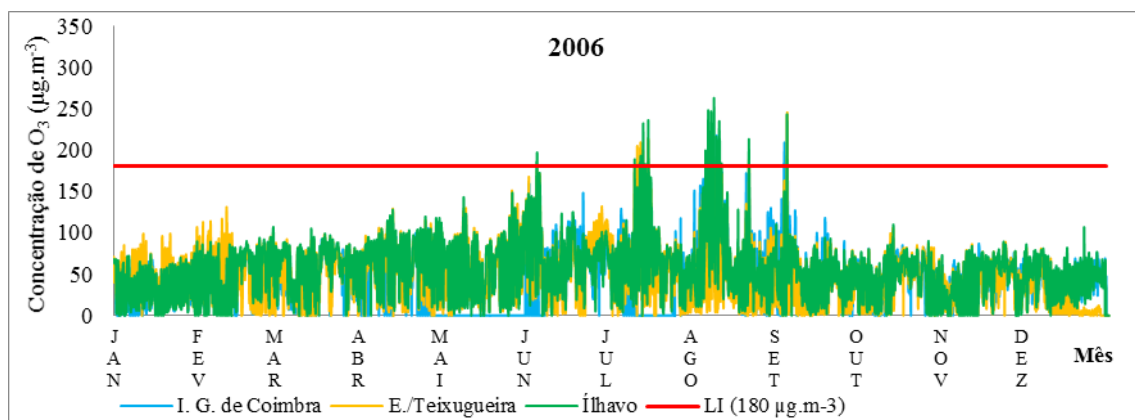
**Anexo II** – Valores octo-horários de concentração de O<sub>3</sub> no período de 2003 a 2013 nas três estações de monitorização

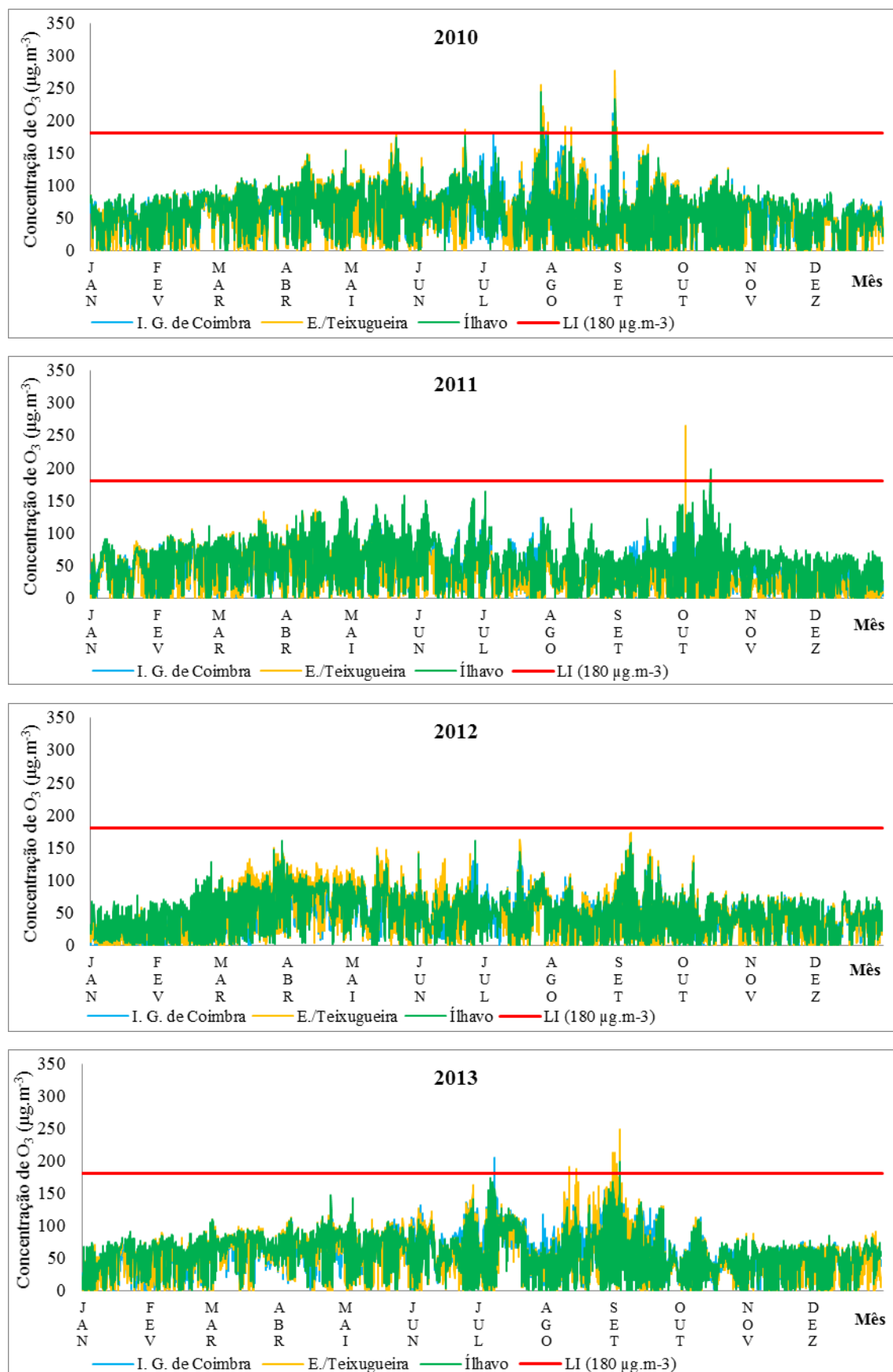




## Anexo I - Valores horários de concentrações de O<sub>3</sub> no período de 2003 a 2013 nas três estações de monitorização



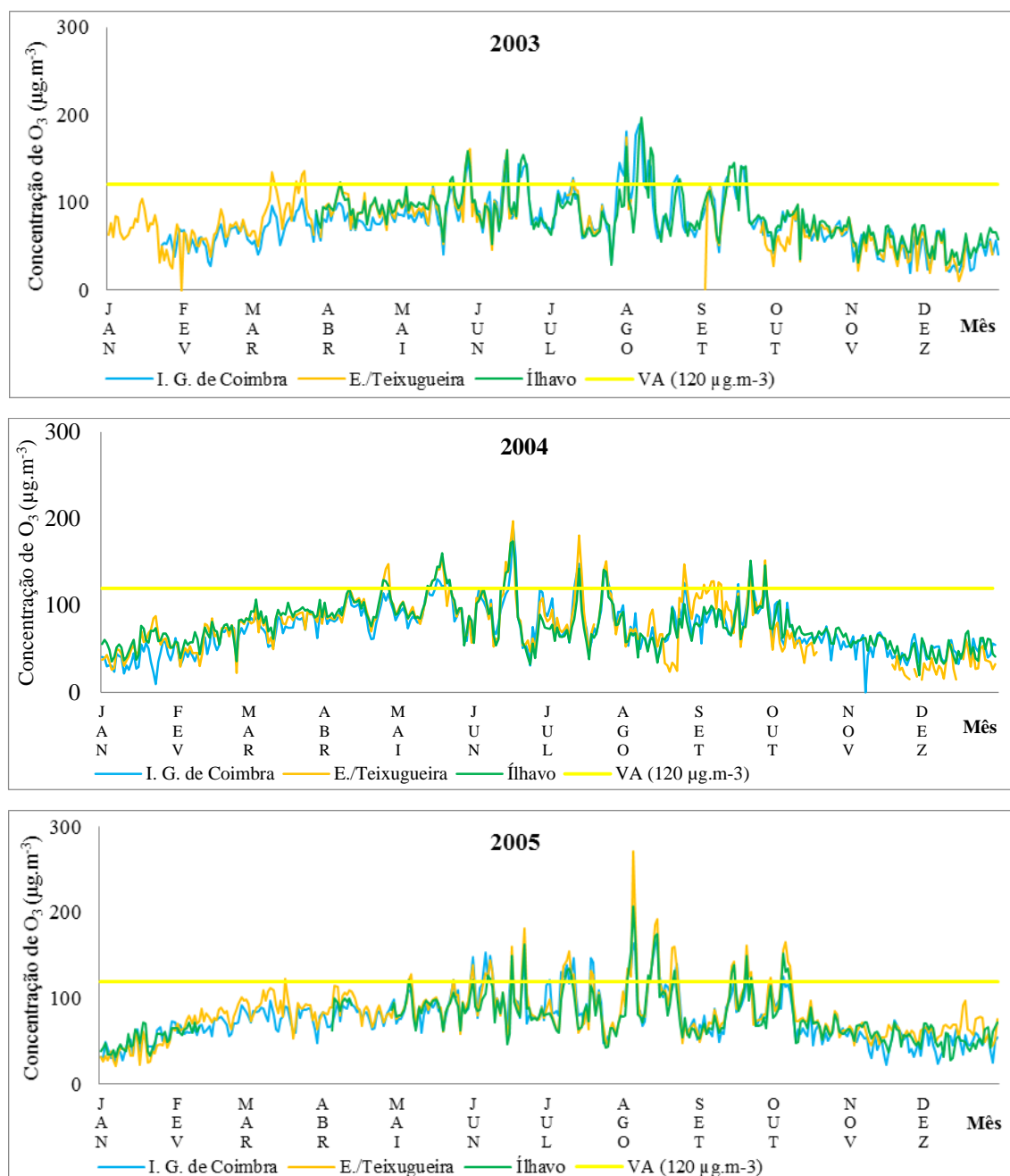


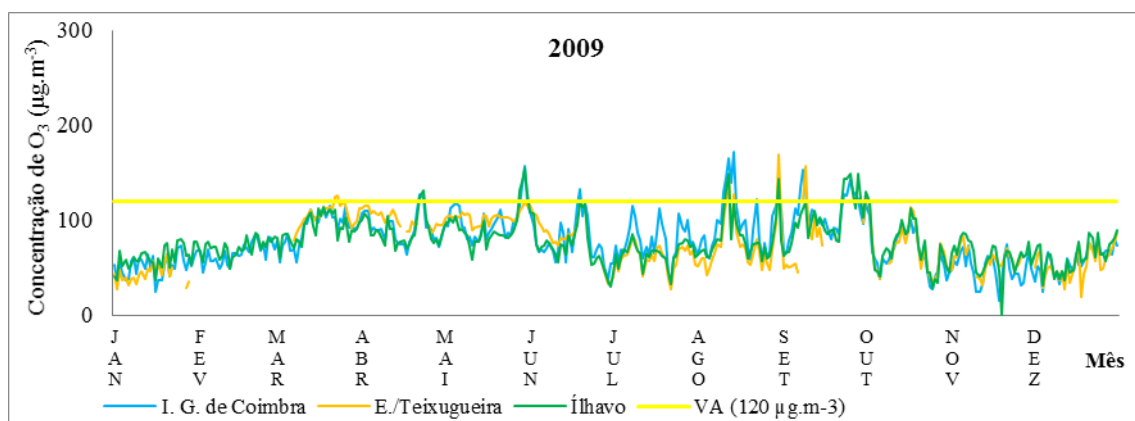
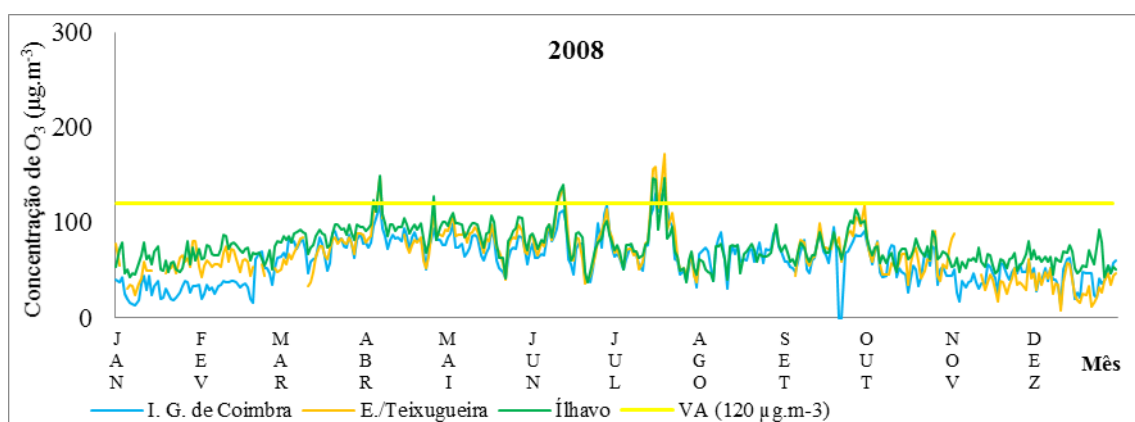
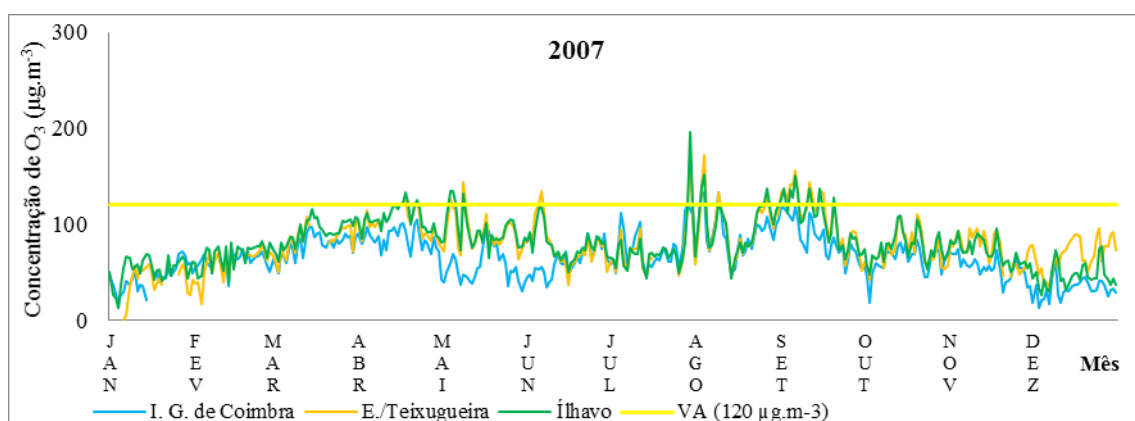
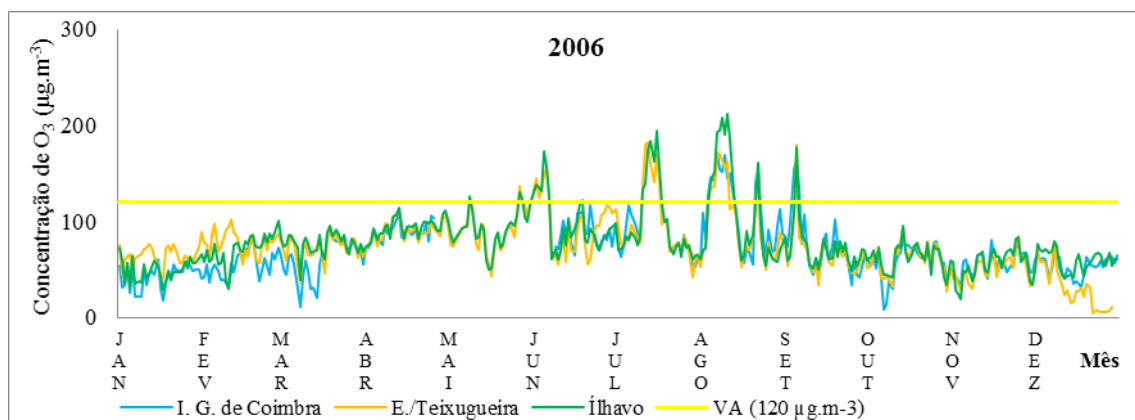


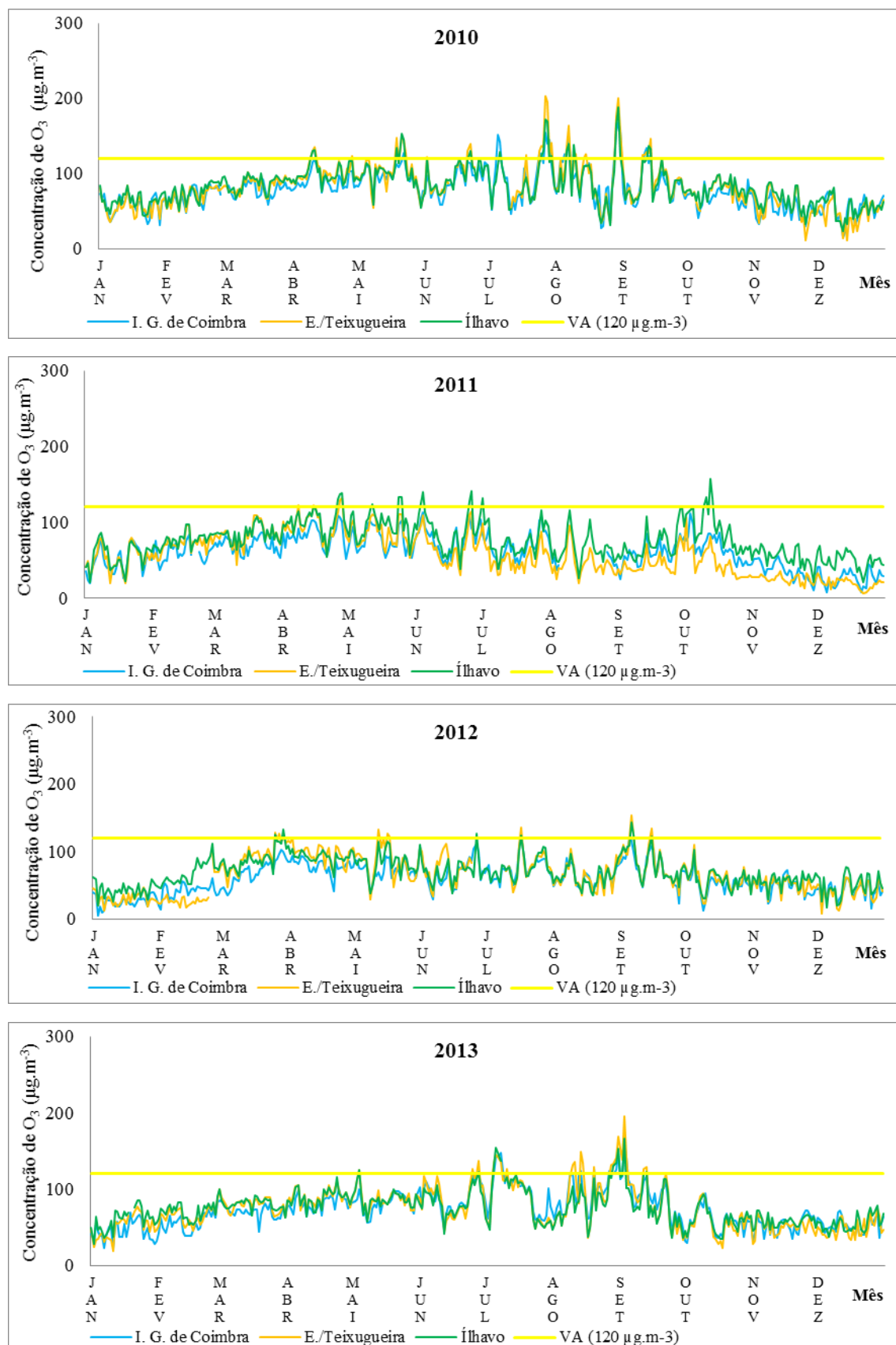
**Figura 47** – Médias horárias de O<sub>3</sub>, no período de 2003 a 2013, registadas nas três estações de monitorização.



## Anexo II - Valores octo-horários de concentrações de O<sub>3</sub> no período de 2003 a 2013 nas três estações de monitorização







**Figura 47** – Máximas diárias das médias octo-horárias, no período de 2003 a 2013, nas três estações de monitorização.